

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**INFLUENCIA DEL LAMINADO EN FRÍO SOBRE EL ESFUERZO Y LA
EVOLUCIÓN SUPERFICIAL, COMPORTAMIENTO A LA OXIDACIÓN Y
RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UN ACERO TWIP GRADO
AUTOMOTRIZ**

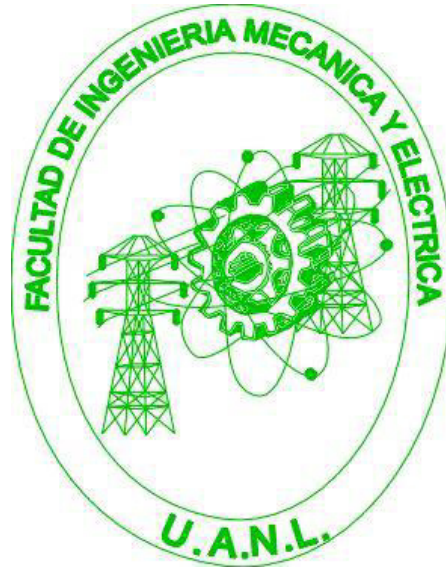
POR

SERGIO ALEJANDRO LEAL ALANÍS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

AGOSTO, 2017

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



TESIS

**INFLUENCIA DEL LAMINADO EN FRÍO SOBRE EL ESFUERZO Y LA
EVOLUCIÓN SUPERFICIAL, COMPORTAMIENTO A LA OXIDACIÓN Y
RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UN ACERO TWIP GRADO
AUTOMOTRIZ**

POR

SERGIO ALEJANDRO LEAL ALANÍS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA. NUEVO LEÓN, MÉXICO

AGOSTO, 2017

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de la tesis recomendamos que la tesis **“Influencia del Laminado en Frío Sobre el Esfuerzo y la Evolución Superficial, Comportamiento a la Oxidación y Resistencia a la Corrosión de un Acero TWIP Grado Automotriz”** realizada por el M.C. Sergio Alejandro Leal Alanis sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis



Asesor

Dr. Nelson Federico Garza Montes de Oca



Coasesor

Dr. Rafael Colás Ortiz



Coasesor

Dr. Oscar Zapata Hernández



Coasesor

**Dr. Francisco Aurelio Pérez
González**



Coasesor

Dra. Nora Aleyda García Gómez



Vo.Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, N. L., Agosto del 2017

DEDICATORIA

Cuando era niño, mi madre me dijo: “Si eliges ser soldado llegarás a general, si eliges ser sacerdote terminarás siendo Papa”. En lugar de todo eso decidí ser pintor y me convertí en Picasso.

Pablo Picasso

A mi madre Leticia, porque este triunfo es más tuyo que mío, por estar a mi lado en todo momento y haberme guiado por el mejor camino.

A Brenda y David, por haberme acompañado en este largo viaje con paciencia y comprensión.

A Mariangela, por iluminar mis días, nunca dejes de brillar y siempre cumple tus sueños.

A la memoria de mi padre Sergio, en donde quiera que te encuentres, sé que estas orgullosos de mí.

AGRADECIMIENTOS

*Si he visto más lejos que otros, es porque
estaba sobre los hombros de gigantes.*

Isaac Newton

A CONACYT por apoyarme económicamente para realizar mi doctorado.

A FIME (UANL) por darme alojamiento durante todos los años de licenciatura, maestría y doctorado, por darme ese sentido de pertenencia y dejarme ser parte de su historia.

Al Dr. Nelson Garza, Chiquitín, por creer en mí y darme la oportunidad de realizar este proyecto y formar parte de tu grupo de trabajo, el cual es único, por todo lo que me enseñaste, por todos los momentos que compartimos juntos, por ser una excelente persona y por tu gran calidad humana hermano, muchas gracias.

Al Dr. Rafael Colás, doc, por siempre darme un espacio para recibirme, por todas las explicaciones y conocimientos que me hizo favor de transmitirme, por todos los artículos e información que me compartió, por todos los momentos que vivimos juntos, por su gran calidez humana, muchas gracias.

Al Dr. Francisco Pérez, Panchito, por apoyarme y echarme la mano cada vez que lo necesité, por darte el tiempo para acompañarme para los análisis de SEM, por todos los consejos e ideas que aportaste a este proyecto, por todos los buenos momentos que tuvimos la oportunidad de compartir, que hoy son grandes anécdotas, por ser una gran persona, muchas gracias.

A la Dra. Nora García, Nory, por ser parte de este proyecto, por apoyarme con las pruebas de corrosión, permitirme aprender de ti y aconsejarme, por recibirme en tu

laboratorio y hacerme sentir un miembro honorario, por los hermosos momentos que compartimos, por ser una mujer honorable y maravillosa, muchas gracias.

Al Dr. Oscar Zapata Hernández, por todo el apoyo brindado en este proyecto, por sus consejos, ideas y explicaciones, por aceptar ser mi revisor ahora en esta etapa de doctorado, por ser una gran persona, muchas gracias.

A la Dra. Maribel de la Garza, doc, por siempre estar al pendiente de mí, de manera personal como académica, por todos sus consejos, por los grandes momentos que tuvimos la oportunidad de compartir, por ser una mujer con entrega y vocación, muchas gracias.

Al Dr. Javier Ramírez, Javy (ay gordo), por todo tu apoyo, consejos e ideas aportadas a este proyecto, por echarme la mano con las pruebas de oxidación, además de los análisis de SEM, por los excelentes momentos que vivimos juntos, jamás los olvidare, por ser un gran ser humano, muchas gracias.

A Viry García, Mauro Gaona y Omar Valdés, por su apoyo, por el tiempo que pasamos juntos, por las risas y las bromas, por ser personas maravillosas, auténticas y con mucho talento, sigan sus sueños, muchas gracias por su amistad.

Al Instituto Tecnológico de Saltillo, por permitirme utilizar su molino de laminación, instrumento de vital importación para este proyecto.

A la Dra. Bárbara Reyes, por el apoyo con el equipo de espectrometría de fluorescencia de rayos-X.

A Marcel Carpio y Oscar Ramírez, por apoyarme con los ensayos de tensión y por los grandes momentos que compartimos, por su amistad.

A Gabriela Juárez, por el apoyo con las pruebas de difracción de rayos-X.

Al Dr. Domingo García, por el apoyo con la preparación de las muestras y los análisis en el TEM.

A Corlas Bonilla, por el apoyo con los análisis de rugosidad, mediante el microscopio confocal.

A Mayra Rodriguez, por el apoyo con la pastilla de zinc para las pruebas de galvanizado, por tu amistad.

A mi familia, quienes son mi todo y la razón de estas tesis, por su apoyo, comprensión y su paciencia, porque “A mitad del camino de la vida, en una selva oscura me encontraba porque mi ruta había extraviado” (Infierno, Dante Alighieri), perdón por el retraso, había cosas que tenía que solucionar primero, gracias por su infinito amor.

ÍNDICE

Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Objetivo General	3
1.1.1 Objetivos específicos	4
1.2 Hipótesis	5
Capítulo 2 Antecedentes	6
2.1 Aceros Automotrices	6
2.2 Aceros avanzados de alta resistencia (AHSS)	7
2.3 Acero TWIP (Plasticidad Inducida por Maclado)	9
2.4 Plasticidad Inducida por Maclado	11
2.5 Energía de Falla de Apilamiento	15
2.6 Fabricación y Procesamiento de Aceros TWIP	16
2.7 Termodinámica de la Formación de Óxidos	17
2.8 Defectos de Estructura en los Óxidos	22
2.8.1 Óxidos tipo “p”	22
2.8.2 Óxidos tipo “n”	24
2.9 Difusión Iónica y Mecanismos de Difusión	26
2.10 Ley de Fick	29
2.11 Efecto Kirkendall	31
2.12 Cinética de Oxidación	32
2.12.1 Cinética de oxidación lineal	34
2.12.2 Cinética de oxidación logarítmica	35
2.12.3 Cinética de oxidación parabólica	36
2.13 Teoría de Wagner	38
2.14 Oxidación del Hierro	41
2.15 Oxidación del Manganeseo	44
2.16 Oxidación Interna	46
2.17 Medición y Caracterización de Óxidos	48
2.18 Corrosión Electroquímica	50
2.19 Decapado de Piezas de Acero	51
2.20 Galvanizado	54
Capítulo 3 Procedimiento Experimental	57
3.1 Propiedades Mecánicas y Evolución Microestructural del acero TWIP	60
3.1.1 Obtención el acero TWIP lamiendo en caliente, laminado en frío y recocido	60
3.1.2 Composición química del acero TWIP lamiendo en caliente	63
3.1.2.1 Fluorescencia de rayos-X	63
3.1.2.2 Análisis químico elemental	63
3.1.3 Propiedades mecánicas del acero TWIP lamiendo en caliente, laminado en frío y con tratamiento de recocido	64
3.1.3.1 Ensayos de tensión	64
3.1.3.2 Dureza Vickers	67

3.1.4 Análisis cristalográfico del acero TWIP lamiando en caliente, lamiando en frío y recocido	70
3.1.4.1 Difracción de rayos-X	70
3.1.4.2 Análisis microestructural por difracción de electrones retrodispersados	71
3.2 Oxidación el Acero TWIP Lamiando en Caliente y Evaluación de sus Propiedades	75
3.2.1 Oxidación del acero TWIP a diferentes temperaturas	75
3.2.2 Cinética de oxidación en función de la masa	77
3.2.3 Morfología de los óxidos	78
3.2.4 Composición química semicuantitativa de los óxidos	80
3.2.5 Análisis cristalográfico de los óxidos	82
3.3 Corrosión en Ambiente Marino del Acero TWIP Laminado en Caliente, Laminado en Frío y Recocido y Evaluación de sus Propiedades	82
3.3.1 Polarización lineal	82
3.3.2 Velocidad de corrosión	84
3.3.3 Morfología del acero TWIP sometido a corrosión por ambiente marino	85
3.4 Decapado del Acero TWIP Lamiando en Caliente y Oxidado a Alta Temperatura y Evaluación de sus Propiedades	85
3.4.1 Decapado del acero TWIP después de oxidación a alta temperatura y determinación de la cinética de decapado por gravimetría	86
3.4.2 Morfología superficial del acero TWIP decapado por microscopia óptica	87
3.4.3 Topografía del acero decapado mediante microscopia confocal	87
3.5 Galvanizado del Acero TWIP Lamiando en Frío y Evaluación de sus Propiedades	89
3.5.1 Galvanizado del acero TWIP sometido a laminación en frío	89
3.5.2 Morfología del galvanizado por microscopia electrónica de barrido	90
Capítulo 4 Resultados y Discusión	91
4.1 Propiedades Mecánicas y Evolución Microestructural del acero TWIP	91
4.1.1 Composición química del acero TWIP lamiando en caliente	91
4.1.2 Propiedades mecánicas del acero TWIP lamiando en caliente, laminado en frío y con tratamiento de recocido	92
4.1.2.1 Ensayos de tensión	92
4.1.2.2 Dureza Vickers	99
4.1.3 Análisis cristalográfico del acero TWIP lamiando en caliente, lamiando en frío y recocido	104
4.1.3.1 Difracción de rayos-X	104
4.1.3.2 Análisis microestructural por difracción de electrones retrodispersados	108
4.2 Oxidación el Acero TWIP Lamiando en Caliente y Evaluación de sus Propiedades	116
4.2.1 Cinética de oxidación en función de la masa	116
4.2.2 Morfología de los óxidos	119

4.2.2.1 Análisis superficial por microscopía electrónica de barrido de las muestras oxidadas	119
4.2.2.2 Análisis de los óxidos formados en secciones transversales	128
4.2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión de los óxidos formados	143
4.2.3 Análisis cristalográfico de los óxidos	148
4.2.3.1 Difracción de rayos-X	148
4.3 Corrosión en Ambiente Marino del Acero TWIP Laminado en Caliente, Laminado en Frío y Recocido y Evaluación de sus Propiedades	153
4.3.1 Polarización lineal	153
4.3.2 Velocidad de corrosión	155
4.3.3 Morfología del acero TWIP sometido a corrosión por ambiente marino	157
4.4 Decapado del acero TWIP después de oxidación a alta temperatura y determinación de la cinética de decapado por gravimetría	160
4.4.1 Cinética de decapado por gravimetría	160
4.4.2 Morfología superficial del acero TWIP decapado por microscopia óptica	162
4.4.3 Topografía del acero decapado mediante microscopia confocal	164
4.5 Galvanizado del Acero TWIP Lamiando en Frío y Evaluación de sus Propiedades	167
4.5.1 Morfología del galvanizado por microscopia electrónica de barrido	167
Capítulo 5 Conclusiones y Recomendaciones	171
Capítulo 6 Referencias	175
Apéndice A	183
Apéndice B	184
Apéndice C	187
Apéndice D	190
Apéndice E	192
Lista de Figuras	193
Lista de Tablas	199
Lista de Ecuaciones	200

RESUMEN

Debido a las nuevas exigencias globales se demanda a la industria generar medidas más respetuosas con el medio ambiente. El sector automotriz está trabajando para disminuir el peso de componentes estructurales en el chasis de un automóvil, esto es posible a través de la investigación y desarrollo de nuevos materiales, que sean más ligeros, pero que a su vez, contengan propiedades mecánicas superiores a los actualmente utilizados, con el objetivo de reducir el consumo de combustibles fósiles, por lo tanto, se generen menores emisiones de gases contaminantes.

El acero TWIP debido a sus altas propiedades mecánicas puede ser utilizado para reducir el espesor de piezas estructurales del chasis, por ese motivo en el presente proyecto se realizó un estudio de las propiedades mecánicas, comportamiento a la oxidación y resistencia a la corrosión a un acero austenítico TWIP grado automotriz con 17.7% Mn.

En la investigación experimental de este proyecto, se determinó la composición química de material, posteriormente, se analizó el material laminado en caliente, como el efecto de la reducción en frío del acero (10, 25, 40 y 48%) sobre la microestructura (a través del microscopio óptico, el microscopio electrónico de barrido y un difractómetro de rayos-X), las propiedades mecánicas fueron determinadas mediante ensayos de tensión en diferentes velocidades (5, 50 y 500 mm/min), también se determinó la dureza del material mediante un durómetro Vickers.

Posteriormente se evaluó el comportamiento a la oxidación del material a temperaturas de 750, 850 y 950 °C (2-10 min), se obtuvo la cinética de oxidación a dichas temperaturas, se caracterizó la morfología de los óxidos formados (mediante el microscopio óptico, el microscopio electrónico de barrido, el microscopio electrónico de transmisión y el difractómetro de rayos-X).

Además, se estudió la resistencia a la corrosión del acero TWIP en ambiente marino (3.5% NaCl), se determinaron las curvas de polarización y la velocidad de corrosión, también, se caracterizó la morfología de los productos de corrosión formados (mediante el microscopio electrónico de barrido).

En la siguiente etapa se realizaron pruebas de decapado (1, 3 y 5 min) a muestras oxidadas a alta temperatura, se determinó la cinética de decapado por gravimetría, se realizó un estudio de la morfología superficial del acero (mediante el microscopio óptico) y de su topografía (mediante el microscopio confocal).

En la última etapa del proyecto se realizó un estudio de galvanizado del acero TWIP laminado en caliente y con una reducción en frío del 40%, la calidad del recubrimiento en el material fue caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Y sin embargo, se mueve.

Galileo Galilei

En los últimos años ha surgido una mayor conciencia respecto al procesamiento de materiales y se han generado medidas más respetuosas con el medio ambiente. Las políticas nacionales e internacionales están realizando esfuerzos importantes a nivel de investigación para que se consigan avances tecnológicos menos dañinos para el entorno.

El sector automotriz no se encuentra al margen de estas políticas y dado que es una industria altamente contaminante debido a las emisiones de los vehículos, está trabajando fuertemente desde diferentes líneas estratégicas, teniendo como objetivo principal la reducción en el consumo de los combustibles fósiles y por lo tanto la reducción de gases contaminantes. Para ello se enfrenta con dos alternativas, la primera es la obtención de fuentes de energía alternas y la segunda es obtener una eficiencia mayor de los automóviles.

Una forma de llevar a cabo la reducción del consumo de combustibles, es mediante la disminución del peso de los componentes de un automóvil y esto es posible mediante el desarrollo y aplicación de materiales más ligeros que

proporcionen propiedades mecánicas superiores a los que se utilizan actualmente [1,2].

Tradicionalmente, la selección de materiales para el chasis de vehículos ha sido de acero al carbono, debido a su relativa facilidad de fabricación, capacidad de absorción de energía y los costos relativamente bajos. Sin embargo, en los últimos años, la exigencia para que coincida con los nuevos objetivos de la industria automotriz como la reducción de peso, durabilidad, resistencia a los impactos y a la corrosión, demanda el desarrollo de nuevos grados de acero y de nuevas técnicas de recubrimiento, conformado y unión [3].

La industria automotriz ha fijado como objetivo común el reducir el consumo de combustible de los automóviles y así disminuir las emisiones de los gases de efecto invernadero, como es el caso del dióxido de carbono (CO_2). El objetivo para los años 2008-2016 en lo referente a las emisiones es alcanzar 140 g de CO_2 por km recorrido, lo que significa un consumo 25% menor que el del automóvil medio europeo de 1990. Si se reduce el peso del automóvil en un 1%, el consumo de combustible decrecerá un 0.5% [2].

La sustitución de los aceros convencionales usados en la carrocería del automóvil por otros de mayor resistencia mecánica permite reducir el espesor de la lámina y por lo tanto el peso total de la carrocería sufre una disminución entre el 25 y el 50% [3].

El acero TWIP (por su nombre en inglés Twinning Induced Plasticity) pueden ser utilizados para reducir el peso de los autos, así como para mejorar la seguridad,

el diseño y la manufactura de partes estructurales del chasis de un automóvil debido a sus buenas propiedades mecánicas, tales como alta resistencia mecánica, excelente ductilidad, aunado a la alta capacidad de absorción de energía, lo que aumentaría la seguridad de los pasajeros en caso de una colisión.

El presente trabajo se enfoca al estudio de las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión acuosa y oxidación a alta temperatura de un acero TWIP laminado en caliente y con distintas etapas de deformación en frío (10, 25, 40 y 48%). La resistencia a la oxidación a alta temperatura se estudió a diferentes temperaturas (750, 850 y 950 °C), con la finalidad de evaluar el comportamiento del material de estudio bajo temperaturas reales de proceso y posteriormente llevar a cabo pruebas de decapado y galvanizado sobre el material oxidado. Alternativamente se realizaron estudios de la resistencia a la corrosión bajo un ambiente marino (3.5% NaCl).

1.1 Objetivo General

Obtener y evaluar las propiedades mecánicas y la evolución microestructural de un acero TWIP laminado en caliente y con distintas etapas de laminado en frío, así como determinar el comportamiento a la oxidación a diferentes temperaturas de procesamiento para posteriormente evaluar su calidad superficial previa y posterior al proceso de decapado y galvanizado. Además estudiar la resistencia a la corrosión bajo condiciones de ambiente salino.

1.1.1 Objetivos específicos

1. Evaluar las propiedades mecánicas y la evolución microestructural del acero TWIP laminado en caliente, laminado en frío y en su condición de recocido.
 - 1.1 Obtener el acero TWIP lamiando en caliente, laminado en frío y recocido.
 - 1.2 Determinar la composición química del acero TWIP lamiando en caliente por fluorescencia de rayos-X y análisis químico elemental.
 - 1.3 Evaluar las propiedades mecánicas del acero TWIP lamiando en caliente, laminado en frío y con tratamiento de recocido con la máquina universal de pruebas y de dureza Vickers.
 - 1.4 Determinar cambios cristalográficos en el acero TWIP lamiando en caliente, laminado en frío y recocido por difracción de rayos-X (XRD) y difracción de electrones retrodispersados (EBSD).

2. Oxidar el acero TWIP lamiando en caliente y evaluar sus propiedades.
 - 2.1 Oxidar el acero TWIP a diferentes temperaturas (750, 850 y 950 °C).
 - 2.2 Determinar la cinética de oxidación en función de la masa y el espesor.
 - 2.3 Evaluar la morfología de los óxidos mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de transmisión (TEM).
 - 2.4 Determinar la composición química semicuantitativa de los óxidos mediante espectroscopia de energías dispersivas de rayos X (EDX).
 - 2.5 Determinar la estructura cristalina de los óxidos por difracción de electrones de área selecta (SAED) y difracción de rayos-X (XRD).

3. Corroer en ambiente marino el acero TWIP laminado en caliente, laminado en frío y recocido para evaluar sus propiedades.
 - 3.1 Obtener las curvas de polarización.
 - 3.2 Determinar la velocidad de corrosión del acero TWIP.

3.3 Caracterizar la morfología del acero TWIP sometido a corrosión por ambiente marino.

4. Decapar el acero TWIP lamiendo en caliente y oxidado a alta temperatura (750, 850 y 950 °C) y evaluar sus propiedades.

4.1 Decapar el acero TWIP después de la oxidación a alta temperatura y determinar la cinética de decapado por gravimetría.

4.2 Evaluar la morfología superficial del acero TWIP decapado por microscopia óptica.

4.3 Determinar la topografía del acero decapado mediante microscopia confocal.

5. Galvanizar el acero TWIP lamiendo en frío y evaluar sus propiedades.

5.1 Galvanizar el acero TWIP sometido a lamiendo en frío.

5.2 Determinar la morfología del galvanizado por microscopia electrónica de barrido (SEM).

1.2 Hipótesis

Mediante el uso de aceros TWIP es posible obtener una disminución de peso en ciertas partes automotrices y por lo tanto una reducción en el consumo de combustibles cumpliendo con los estándares de resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y calidad superficial que exige la industria automotriz para garantizar la seguridad del chasis.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

El conocimiento es poder.

Francis Bacon

2.1 Aceros Automotrices

La industria automotriz requiere de materiales fácilmente formables, soldables y resistentes a la corrosión por medio de recubrimientos, por lo tanto cuenta con una gama muy amplia de materiales que pueden ser utilizado en la estructura del chasis según el esfuerzo requerido, que a su vez permiten el diseño y la manufactura de piezas para vehículos más eficientes. En la Figura 2.1 se muestran los aceros utilizados en la industria automotriz.

Clasificación de los aceros automotrices en base a su esfuerzo [4]:

- a) Aceros de Baja Resistencia (<270 MPa): aceros de bajo carbono (LC, Low Carbon), aceros libres de intersticiales (IF, Interstitial Free) con contenidos de carbono muy bajos, menores a 0.01% y aceros suaves (Mild).
- b) Aceros de Alta Resistencia (270-700 MPa): tales como aceros de alto carbono, al carbono-manganeso (C-Mn), isotrópicos, endurecibles por

tratamiento térmico y Aceros de Alta Resistencia Baja Aleación (HSLA, High Strength Low Alloy).

- c) Aceros de Ultra Alta Resistencia (>700 MPa): son los Aceros Avanzados de Alta Resistencia (AHSS, Advanced High Strength Steel):

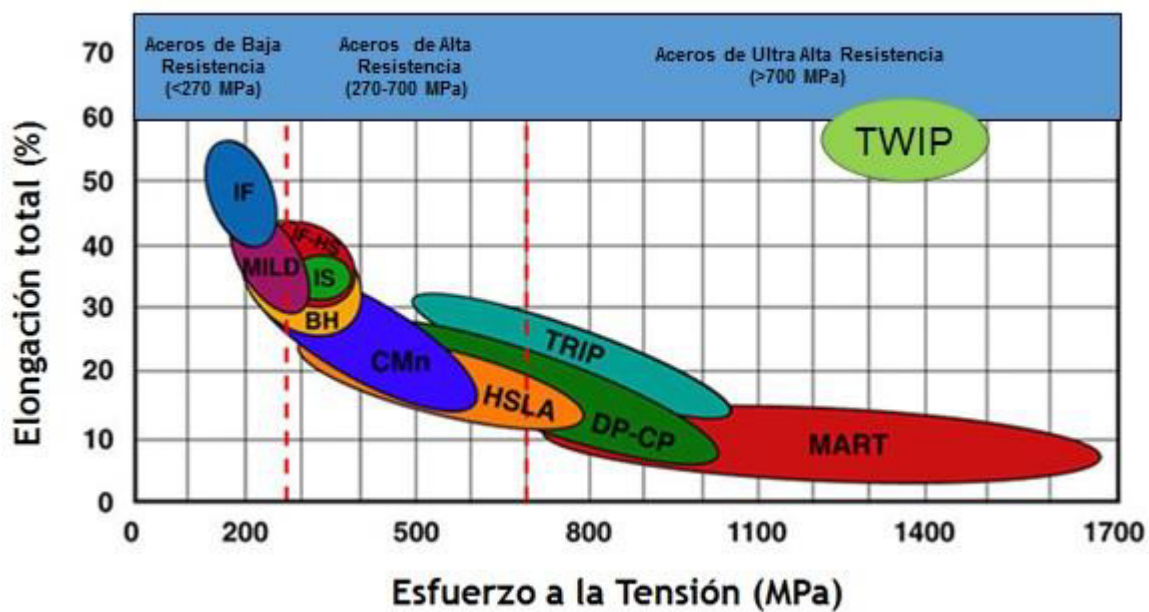


Figura 2.1 Gráfica Elongación total (%) contra Esfuerzo a la tensión (MPa) de los aceros automotrices [5].

2.2 Aceros avanzados de alta resistencia (AHSS)

Los Aceros Avanzados de Alta Resistencia (AHSS, Advanced High Strength Steel) pueden ser utilizados para reducir peso en la fabricación de vehículos, así como para mejorar la seguridad, el diseño y la manufactura de partes estructurales del

chasis de un automóvil debido a sus propiedades mecánicas, tales como alta resistencia, excelente conformabilidad, y alta capacidad de absorción de energía, lo que mejora la seguridad de los pasajeros [6,7].

Los aceros avanzados de alta resistencia tienen una estructura formada de diferentes fases, es decir son aceros multifásicos, según su tipo pueden contener ferrita, martensita, bainita y austenita, en cantidades suficientes para producir propiedades mecánicas únicas. Estos aceros se caracterizan por presentar esfuerzo de cedencia mayor a 550 MPa y 700 MPa en esfuerzo de ruptura o esfuerzo último. Algunos tipos de AHSS tienen una alta capacidad de endurecimiento por deformación o trabajo en frío. Esta alta capacidad de endurecimiento por deformación permite aumentar la resistencia mecánica del acero sin reducir su conformabilidad, e incluso aumentarla, lo que resulta en un balance resistencia-ductilidad superior a los aceros al carbono.

La buena combinación de resistencia y conformabilidad de los aceros AHSS se consigue gracias a la combinación controlada de fases estables y meta estables en una microestructura fina, la cual se ve significativamente modificada en el proceso de conformado.

Estos materiales son relativamente blandos y aumentan su resistencia al ser deformados, siendo por lo tanto, fácilmente conformables y extremadamente resistentes una vez que han sido deformados. Además, gracias a su capacidad de aumentar su resistencia con la deformación, pueden ser embutidos con menor riesgo de rotura, pues las zonas más deformadas y con mayor tendencia a rasgarse, son las que más resistencia desarrollan.

La forma más común de clasificar a los aceros AHSS es por su microestructura:

- a) Doble Fase (DP, Dual Phase)
- b) Plasticidad Inducida por Transformación (TRIP, Transformation Induced Plasticity)
- c) Martensíticos (MART)
- d) Fase Compleja (CP, Complex Phase)
- e) Ferríticos-Bainíticos (FB)
- f) Plasticidad Inducida por Maclado (TWIP, Twinning Induced Plasticity)

2.3 Acero TWIP (Plasticidad Inducida por Maclado)

Los aceros TWIP (Plasticidad Inducida por Maclado) contienen entre 15-30% de Manganeso con pequeñas adiciones de aluminio y silicio, cuentan con un gran potencial para aplicaciones estructurales automotrices debido a su alta resistencia mecánica y ductilidad combinado con la alta capacidad de absorción de energía [8,9].

En los aceros TWIP el alto contenido de Mn estabiliza la austenita (γ) a temperatura ambiente y produce solo una fase FCC (Cubica Centrada en la Cara), la fase γ aparece en el hierro a temperaturas superiores a los 910 °C y esta puede

ser estabilizada a temperatura ambiente mediante la adición de γ -estabilizantes. En la Figura 2.2 se muestra el diagrama de fases binario Mn-Fe en el rango de temperatura de 500 a 1600 °C.

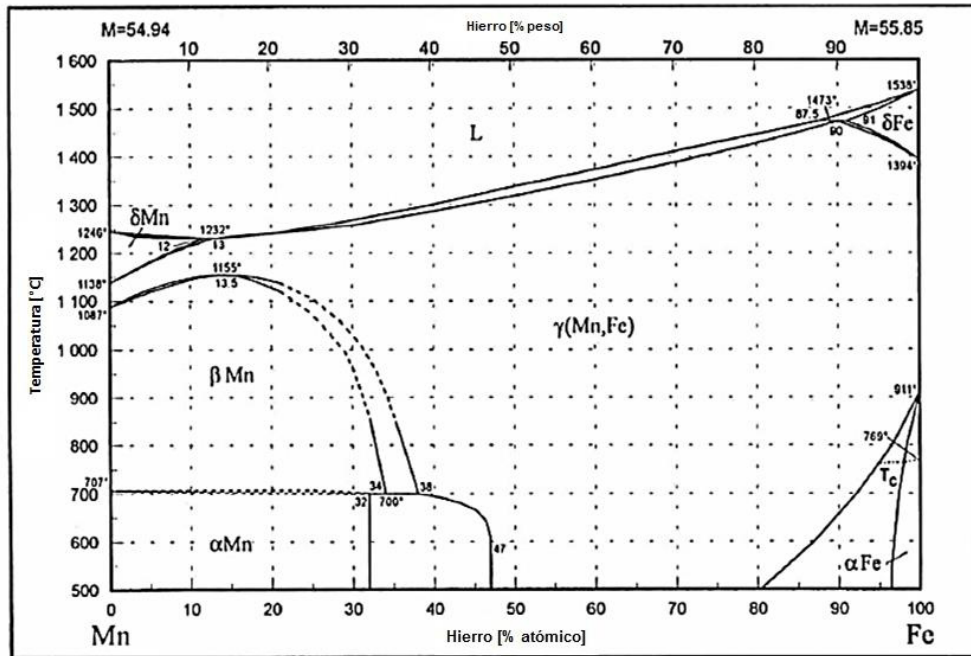


Figura 2.2 Diagrama de fases Manganeseo-Hierro [10].

Otra característica del acero TWIP es que el alto contenido de Mn favorece el maclado como mecanismo de deformación debido a la baja energía de falla de apilamiento (SFE) entre 20 y 40 MJ/m² [11].

2.4 Plasticidad Inducida por Maclado

El mecanismo de deformación por maclado sucede en un plano a través del cual hay una desorientación especial de la imagen especular de la estructura cristalina. Las maclas pueden producirse cuando una fuerza cortante (τ), que actúa a lo largo del límite de macla, hace que los átomos se desplacen de su posición. El maclado sucede durante la deformación o el tratamiento térmico de ciertos materiales [12].

Una macla es la región del material entre dos límites de macla, esto es, un tipo especial de límite de grano a través del cual existe una simetría de red especular, es decir, los átomos de un lado del límite son como imágenes especulares de los átomos del otro lado [13]. En la Figura 2.3 se muestran dos micrografías de un acero TWIP tratado térmicamente a diferentes tiempos, donde la microestructura del material está compuesta por maclas. Dichas imágenes fueron captadas mediante el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy).

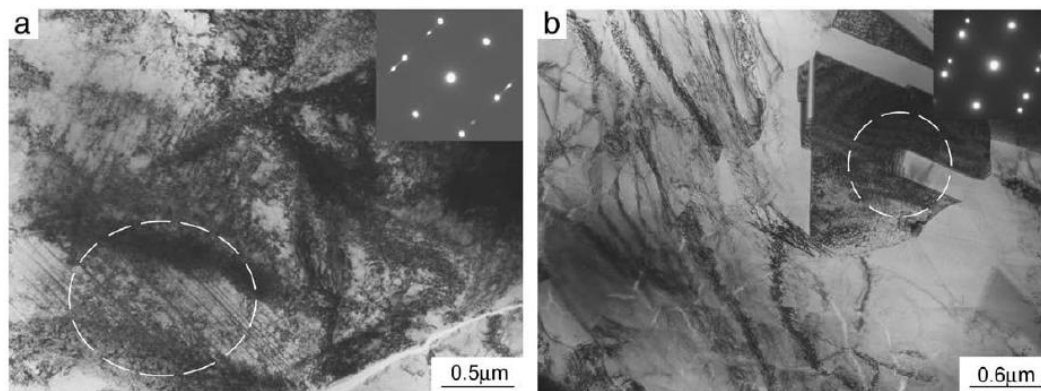


Figura 2.3 Micrografía de TEM de un acero TWIP a diferentes tiempos de recocido a) 0 min y b) 5 min. Se anexan los patrones de difracción correspondientes [14].

Las maclas se clasifican en dos tipos, tal como se menciona a continuación:

- a) De deformación.- Son finas y numerosas, resultan de la deformación mecánica.
- b) De recocido.- Aparecen en metales FCC recocidos después de una gran deformación plástica. Son producto del reacomodo y aniquilación de dislocaciones.

Los límites de macla interfieren con el proceso de deslizamiento y aumentan la resistencia del metal. El movimiento de los límites de macla también puede causar la deformación del metal como se muestra en la Figura 2.4, donde a) representación de una sección perpendicular a la superficie en una red cúbica con un bajo índice orientado en un cierto ángulo al plano pulido, b) la región de la derecha del plano maclado está deformada, en la región de la izquierda los planos de los átomos tienen un corte como una forma de hacer la red a una imagen especular en el plano maclado. Los círculos en blanco representan el átomo sin movimiento mientras que los círculos en tono oscuro representan los átomos con cambio de posición en la región maclada.

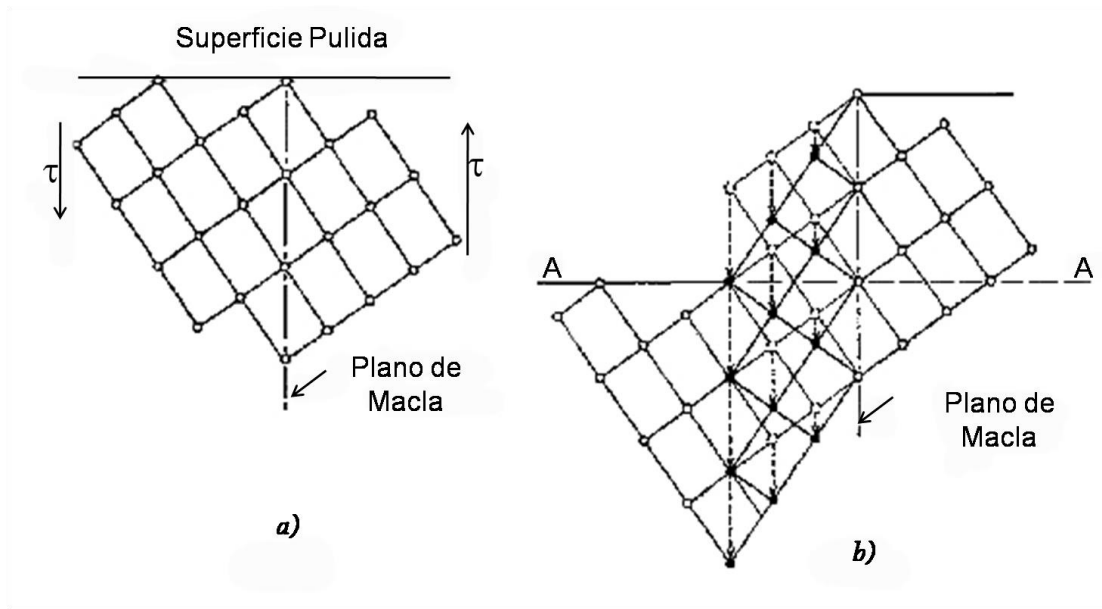


Figura 2.4 Imagen que ilustra de manera atómica el maclado [12].

La acción de maclado se produce únicamente cuando la energía de falla de apilamiento se sitúa entre 20 y 40 MJ/m² [15]. Para valores inferiores a estos, se produce la transformación de austenita en martensita, típica de los aceros TRIP (plasticidad inducida por transformación). Si la energía de falla de apilamiento supera el máximo de ese intervalo, el único mecanismo operante es el deslizamiento de dislocaciones [16].

Está bien establecido que el trabajo en frío y la deformación mecánica aumentan la concentración de las dislocaciones que pueden formar posteriormente los límites de grano de ángulo bajo en los alrededores de los subgranos, resultando en una mayor resistencia a la deformación debido a la mayor densidad de dislocaciones y el efecto Hall-Petch de los subgranos. Sin embargo, existen diferentes interpretaciones sobre cuándo se produce este efecto de refinamiento del grano en el maclado. Se han propuesto dos explicaciones para el alto endurecimiento por deformación asociada con el maclado, una es el endurecimiento

isotrópico (el efecto Hall-Petch dinámico), y la otra es el endurecimiento cinemático (el efecto Bauschinger) [17].

Se han demostrado que la formación de maclas por deformación conduce a un aumento significativo del endurecimiento por deformación. El llamado efecto TWIP puede ser interpretado como un efecto Hall-Petch dinámico. El incremento en la tasa de endurecimiento por deformación es comúnmente atribuido a una reducción en el movimiento de las dislocaciones debido a que los límites de maclas actúan como obstáculos al deslizamiento de las dislocaciones [17].

También se ha encontrado que el endurecimiento por deformación en los aceros TWIP es principalmente de origen cinemático, que está relacionando al efecto TWIP debido al maclado mecánico. Además, el maclado es fuertemente influenciado por la deformación plástica a través de la redistribución de microesfuerzos, es decir, la relajación de esfuerzos y el cambio de textura asociado con la repentina reorientación de la red cristalina. Por lo tanto, la interacción entre los límites de macla y las dislocaciones ha resultado en un mayor endurecimiento por deformación debido a que los límites de macla pierden gradualmente la coherencia durante la deformación plástica [17].

El presente trabajo está enfocado en el estudio de un acero TWIP con diferentes grados de deformación por laminado en frío para determinar el efecto en la evolución microestructural, el endurecimiento por deformación y resistencia mecánica mediante la relación entre la deformación y el maclado.

2.5 Energía de Falla de Apilamiento

La energía de falla de apilamiento (SFE, Stacking Fault Energy) puede ser utilizada para controlar algunas características mecánicas como por ejemplo, la resistencia mecánica, ductilidad y fractura, debido a que la SFE ejerce una influencia directamente sobre los mecanismos de deformación como el de deslizamiento, deformación por maclado y la transformación martensítica.

Una falla de apilamiento está definida como un error en la secuencia de apilamiento de los átomos que definen una estructura. La falla de apilamiento en los materiales con una estructura FCC (típica de los aceros TWIP) se da debido a un error que existe en la secuencia de apilamiento de los planos con empaquetamiento compacto, normalmente estos materiales tienen una secuencia ABC ABC ABC como se muestra en la Figura 2.5, sin embargo cuando se presenta una falla de apilamiento la secuencia cambia a ABC ABABC ABC donde un plano tipo A ocupa un plano donde estaría localizado uno tipo C [18].

En la Figura 2.5 se observa que la segunda capa B se sitúa en los huecos formados por los átomos de la primera capa A, los átomos de la tercera hilera C son puestos en la misma posición de la primera capa A y la estructura se repite formando un empaquetamiento ABCABCABC.

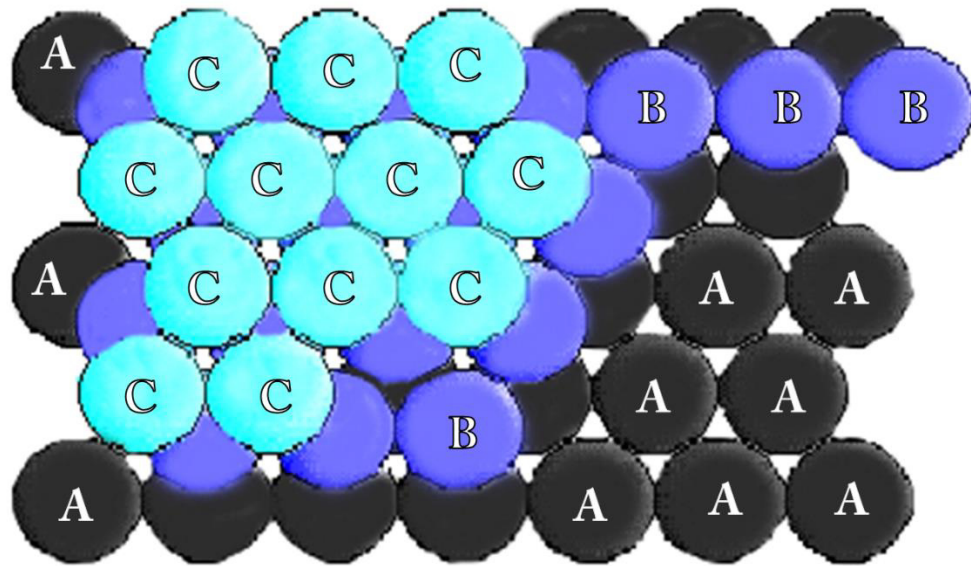


Figura 2.5 Esquema que muestra el empaquetamiento de una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). [19].

En los aceros TWIP los elementos aluminio y silicio son añadidos para ajustar la energía de falla de apilamiento y reducir el peso específico del material [20].

2.6 Fabricación y Procesamiento de Aceros TWIP

La aleación de aceros TWIP es preparada en un horno de inducción electromagnética al vacío con atmósfera inerte de argón, posteriormente el acero es homogenizado a una temperatura de 1250 °C durante 1 hora, antes de ser pasado al proceso de laminado en caliente a una temperatura por encima de los 850 °C [21,22].

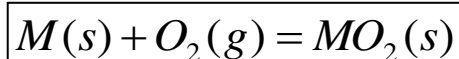
En el laminado en caliente debido a las altas temperaturas de proceso se lleva a cabo el fenómeno de oxidación del acero, por lo tanto es necesario el estudio y comprensión de las fases de óxido presentes en el acero TWIP para determinar la calidad superficial de la lámina antes de un proceso de recubrimiento, tales como galvanizado o pintado, los cuales son altamente utilizados en los aceros automotrices.

2.7 Termodinámica de la Formación de Óxidos

La oxidación de un metal es un fenómeno que se lleva a cabo cuando éste es sometido a altas temperaturas en una atmósfera rica en oxígeno o en alguno de sus compuestos como aire, vapor de agua, gases de combustión como CO y CO₂, entre otros. El producto que se origina de la reacción entre el metal y el oxígeno se le llama óxido.

La reacción de oxidación en metales expuestos a alta temperatura comienza por la adsorción de moléculas de oxígeno de la atmósfera, nucleación del óxido, que puede presentar nódulos o abombamientos; formación de una capa delgada y finalmente una capa gruesa donde se pueden presentar grietas o poros [23].

La oxidación se describe como una interacción química que se lleva a cabo entre un metal (M) y el oxígeno (O₂) y puede representarse en su forma más simple por la siguiente ecuación:



Ec. 2.1

donde los subíndices s y g representan el estado físico en que se encuentra el elemento, sólido y gaseoso respectivamente. Termodinámicamente la reacción se encuentra estable y el óxido se formará por lo regular en la superficie del metal (interfase metal-gas). Esto ocurre cuando la presión parcial de oxígeno que se encuentra en la atmósfera oxidante es mayor que la presión parcial en equilibrio que se encuentra en el óxido formado.

La presión parcial en equilibrio del oxígeno, también se le llama presión de disociación del óxido en equilibrio con el metal y es determinada por medio de la energía libre de formación del óxido. La energía libre de la reacción de formación del óxido se determina de la siguiente manera [24]:

$$\Delta G^\circ = -RT \left(\frac{\alpha_{MO_2}}{\alpha_{MP_{O_2}}} \right)$$

Ec. 2.2

donde ΔG° es la energía libre de Gibbs, α_{MO_2} y α_M son las actividades del óxido y del metal respectivamente, p_{O_2} la presión parcial de oxígeno del sistema, R y T son la constante universal de los gases y la temperatura en unidades absolutas respectivamente. La actividad en las aleaciones metálicas está dada por $\alpha_M = Y_M X_M$, donde Y_M es el coeficiente de actividad del metal y X_M es la fracción molar del metal (M) en la aleación. Si se considera con un comportamiento ideal, la oxidación de la aleación, Y_M será igual que la unidad. Sustituyendo en la Ecuación 2.2 se tiene:

$$\Delta G^\circ = RT \ln P_{O_2}$$

Ec. 2.3

O en:

$$p(O_2) = \exp\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

Ec. 2.4

De la expresión en la Ecuación 2.4, se puede determinar la presión parcial del oxígeno en equilibrio con el óxido, desde la energía libre de formación.

El diagrama de Ellingham-Richardson permite determinar las condiciones bajo las cuales se llevará a cabo la formación de un óxido, partiendo de variables termodinámicas conocidas como la temperatura, la energía libre y la presión parcial de la atmosfera en que se encuentra expuesto el metal. Además, estos diagramas son útiles para comparar directamente la estabilidad de los óxidos. Entre más negativo sea el valor de la energía libre de Gibbs (ΔG°), es decir, entre más abajo del diagrama se encuentre, es más estable la reacción de formación del óxido.

El en diagrama de Ellingham-Richardson se trazan la energía libre de formación (ΔG°) en función de la temperatura y las presiones de varios gases como se muestra en la Figura 2.6.

Las líneas en el diagrama presentan cambios en su pendiente en los puntos donde se lleva a cabo un cambio de transformación de fase en el metal. La transformación produce un cambio en las curvas causado por un cambio de estado como: licuefacción, ebullición, entre otros.

La principal limitante de estos diagramas, es que sólo indican si es posible que una reacción de oxidación se lleve a cabo partiendo de datos como la presión parcial del oxígeno y de la temperatura, no toma en cuenta la cinética de la reacción, es decir, la velocidad a la que sucede este fenómeno, además del hecho de que no proporciona información sobre la posibilidad del crecimiento de varios tipos de óxido.

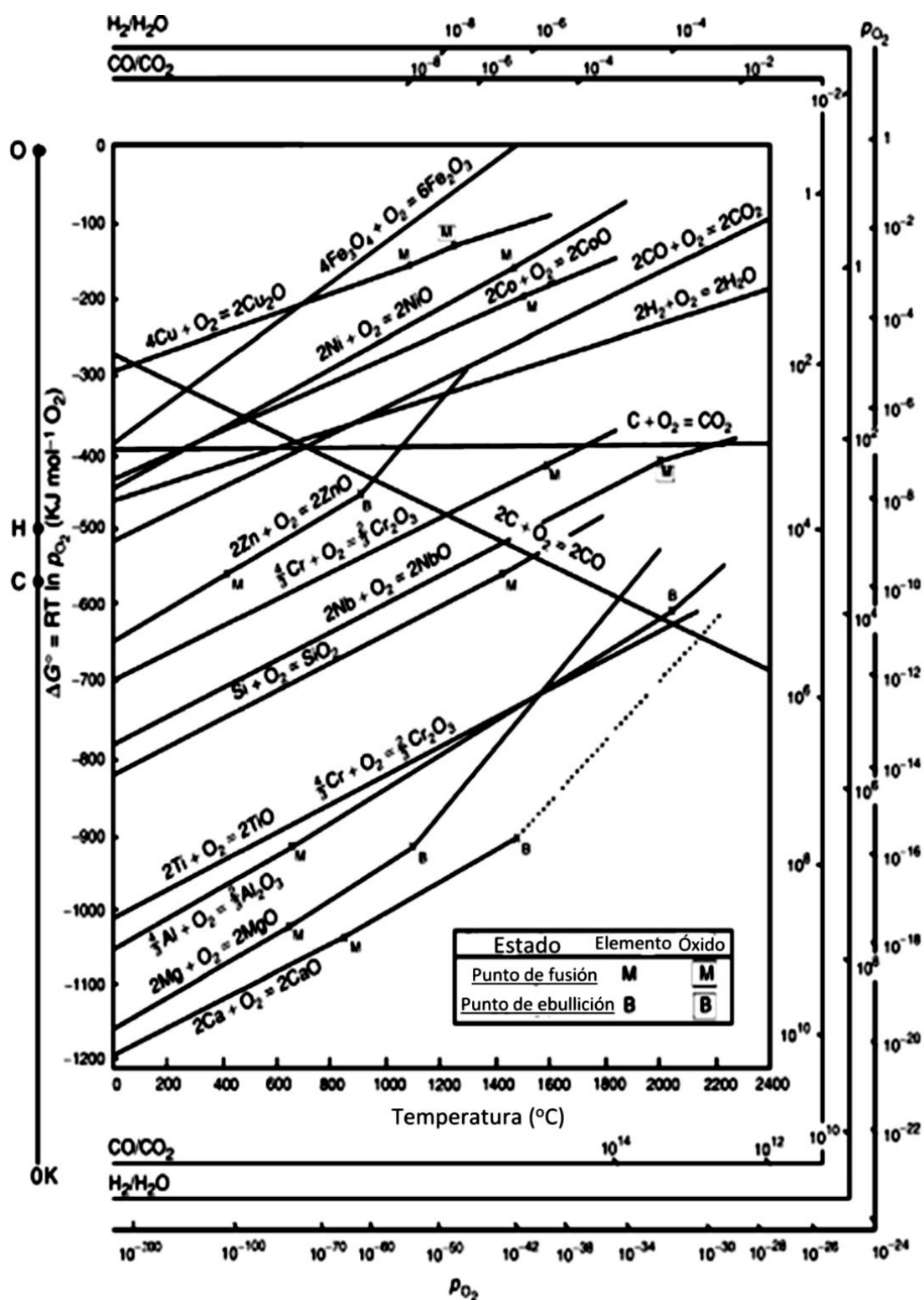


Figura 2.6 Energía libre de formación de algunos óxidos en función de la temperatura [25].

2.8 Defectos de Estructura en los Óxidos

Los metales a altas temperaturas reaccionan con el oxígeno y se presenta la formación de capas de óxido en la superficie del metal. La oxidación se lleva a cabo mediante el movimiento iónico del metal a través de la capa por medio de difusión en el estado sólido, este fenómeno es posible debido a los defectos cristalinos en el material, estos pueden ser vacancias o elementos en posiciones intersticiales y que son los que permitieran tal movimiento.

Los compuestos no estequiométricos presentan un desequilibrio entre la cantidad de los elementos que lo componen, los óxidos son considerados como semiconductores debido a que presentan conducción iónica y electrónica, por lo tanto el movimiento de iones y electrones permite el crecimiento de la capa de óxido.

Los óxidos se clasifican según el tipo de defecto iónico que presentan, existen los semiconductores positivos (tipo “p”) y los semiconductores negativos (tipo “n”)

2.8.1 Óxidos tipo “p”

Los óxidos tipo “p” son aquellos que tienen un déficit en iones metálicos o un exceso en iones de no metal (aniones), en este caso el oxígeno (O_2). Los compuestos mantienen su neutralidad por medio de cationes que incrementan su valencia y así favorecen la creación de vacancias, formando así huecos o sitios

altamente positivos, que junto con otros defectos en la red permitan la conducción iónica y electrónica a través del compuesto.

Este tipo de óxidos semiconductores cuando existe un exceso de iones oxígeno, incrementan la conductividad eléctrica debido a que la posibilidad de generar iones positivos fuera de su lugar es mayor.

El óxido de níquel es un ejemplo de los óxidos semiconductores tipo “p”, como se muestra en la Figura 2.7.

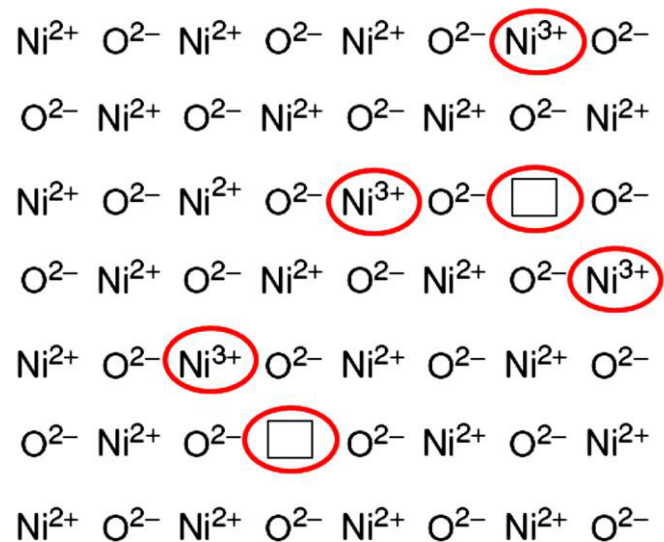


Figura 2.7 Óxido de níquel (NiO), semiconductor tipo “p”, en la que cationes que han aumentado su valencia y ocasionando huecos positivos [26].

La conductividad electrónica de un óxido tipo “p” depende de la presión parcial de oxígeno. El exceso de oxígeno en la interfase óxido-gas crea más vacancias en la red, lo que promueve la migración de los iones metálicos y electrones en el interior de la red, formando nuevos defectos, que a su vez continúan promoviendo el movimiento de iones e incrementan la conductividad electrónica del óxido. Entonces la conductividad eléctrica es proporcional a la cantidad de huecos positivos presentes en la estructura del óxido [27,28].

A su vez la conductividad eléctrica disminuye al incorporar otros compuestos y reducir las vacancias catiónicas en la red del óxido. En el caso del NiO al agregar Cr₂O₃, el Cr₃₊ incrementa los defectos catiónicos en la red, pero a su vez disminuye la concentración de iones de Ni₃₊, por lo que hay menos defectos de electrones y por lo tanto la conductividad electrónica disminuye [29].

Algunos ejemplos de este tipo de óxido son: UO₂, Cr₂O₃ (<1250°C), MgCr₂O₄, FeCr₂O₄, CoCr₂O₄, ZnCr₂O₄, WO₂, MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, FeO, NiO, CoO, Co₃O₄, PdO, Cu₂O, Ag₂O, CoAl₂O₄, NiAl₂O₄, Ti₂O, GeO, PbO y Fe₃O₄ [30].

2.8.2 Óxidos tipo “n”

Los óxidos tipo “n” (negativos), se presentan de dos maneras, una es por un exceso de iones metal debido a vacancias de aniones presentes en la red y la segunda es cuando presentan un exceso de cationes en los sitios intersticiales de la celda unitaria.

Cuando se presenta un exceso de metal la conducción ocurre por medio del movimiento de los cationes sobre los sitios intersticiales y la conducción eléctrica mediante la atracción del excedente de electrones excitados presentes en la banda de conducción. La conductividad en estos compuestos se reduce al existir un incremento de la presión parcial del oxígeno [31].

El exceso de cationes y un número equivalente de electrones están colocados en los sitios intersticiales de la red, esto debido a las vacancias de aniones en la red unitaria, lo cual favorece la conducción de electrones por medio de estas vacancias aniónicas, también se ve reducida su condición por el aumento de la presión parcial del oxígeno [31].

Un ejemplo de un óxido semiconductor tipo “n” es el óxido de berilio (BeO), debido a que el tamaño de ion de berilio es menor en comparación con el del oxígeno, lo cual promueve una difusión intersticial en el óxido [32]. El óxido de zinc es un ejemplo de los óxidos semiconductores tipo “n”, como se muestra en la Figura 2.8.

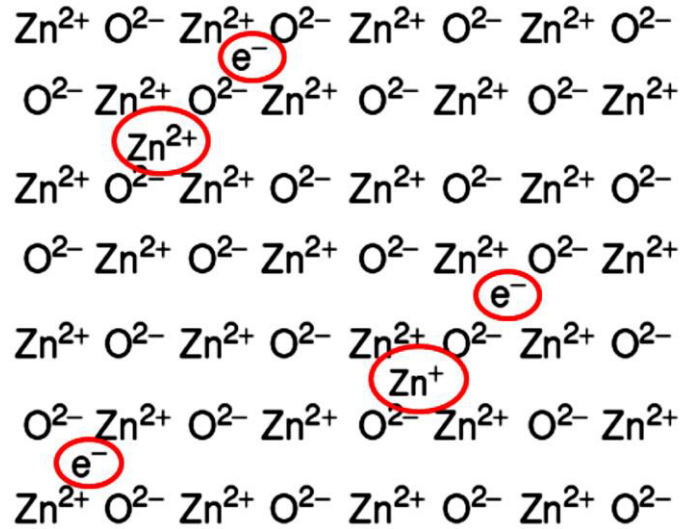


Figura 2.8 Óxido de zinc (ZnO), semiconductor tipo “n”, donde se muestra los electrones libres y cationes intersticiales de Zn₂₊ [26].

Algunos ejemplos de este tipo de óxido son: BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, CeO₂, ThO₂, UO₃, U₃O₈, TiO₂, ZrO₂, V₂O₅, Nb₂O₅, Ta₂O₅, MoO₃, WO₃, MnO₂, Fe₂O₃, MgFe₂O₄, NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄, ZnCo₂O₄, ZnO, CdO, Al₂O₃, MgAl₂O₄, ZnAl₂O₄, Tl₂O₃, In₂O₃, SiO₂, SnO₂, PbO₂ [30].

2.9 Difusión Iónica y Mecanismos de Difusión

En un sólido las vacancias se encuentran en un movimiento constante alrededor de su red y cuando una vacancia acumula suficiente energía puede moverse a un sitio vecino. Al movimiento aleatorio de vacancias en un sólido se le llama difusión.

Una concentración no homogénea en un sólido causa la difusión de átomos o iones por medio de vacancias o intersticiales. La difusión se incrementa con la temperatura y en sólidos juega un papel importante en muchas reacciones como el crecimiento de un óxido, el sinterizando de cerámicos y el flujo de un material a alta temperatura.

El crecimiento de la capa de óxido se realiza por medio de la difusión de aniones y cationes en la interface metal-gas. El crecimiento de esta capa depende principalmente de la presión parcial del oxígeno y los defectos en la red del material.

Existen diferentes mecanismos de difusión por los cuales los átomos se mueven de un sitio en la red a otro por medio de un salto y están relacionados con los defectos que pueden existir en el sólido. Esto depende de la naturaleza del átomo y la estructura de la cerda unitaria.

Los mecanismos de difusión son:

- a) Mecanismo de intercambio: Ocurre cuando dos átomos intercambian su lugar entre si dentro de la red, este intercambio requiere una cantidad muy grande de energía con respecto a un salto en una vacancia, por lo que este mecanismo no es muy común en los metales.
- b) Mecanismo de anillo: El intercambio atómico toma se realiza entre cuatro átomos los cuales forman un círculo natural en un cristal. Este mecanismo se ve favorecido por medio del incremento en las

vibraciones de los átomos relacionado con el incremento de la temperatura.

- c) Mecanismo intersticial: Es un mecanismo simple que se presenta cuando un átomo intersticial se mueve a un lugar de la red cristalina, pero a su vez moviendo y obligando a otro átomo a pasar a un lugar intersticial más cercano.
- d) Movimiento de átomo intersticial: Este mecanismo se lleva a cabo cuando un átomo intersticial se mueve simplemente de un lugar hacia la siguiente posición, pero se mantiene como un intersticial en la red.
- e) Mecanismo de vacancia: Se realiza cuando un átomo pasa de su posición regular hacia la vacancia más cercana, Es el mecanismo más común por medio del cual los átomos más grandes se mueven dentro de la red cristalina.

Los mecanismos de intercambio y de anillo, se presentan únicamente en cristales perfectos, el resto de los mecanismos se llevan a cabo en cristales con defectos, ya que si no tienen defectos, no pueden efectuarse los movimientos y no podría llevarse a cabo la oxidación de un metal.

Los mecanismos de difusión se muestran en la Figura 2.9.

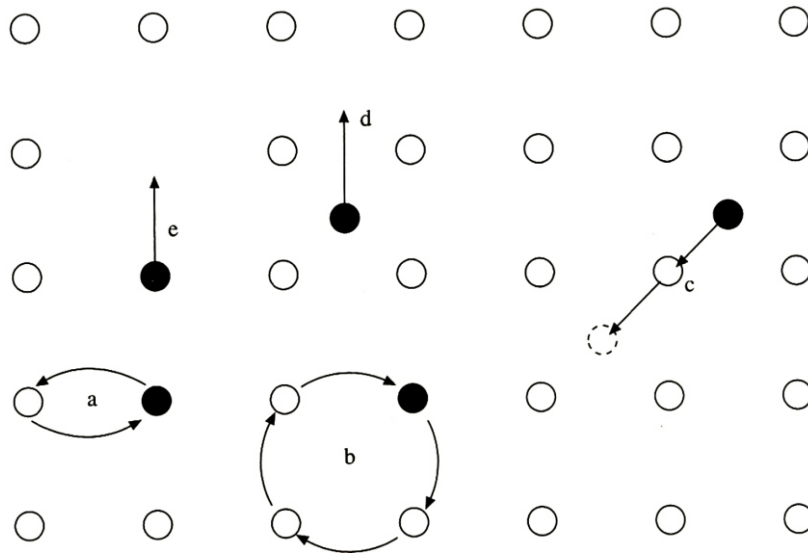


Figura 2.9 Mecanismos de difusión: a) mecanismo de intercambio, b) mecanismo de anillo, c) mecanismo intersticial, d) movimiento de átomo intersticial y e) mecanismo de vacancia [30].

2.10 Ley de Fick

La primera ley de Fick establece que en un sistema binario a temperatura y presión constante con un movimiento de átomos en una sola dirección es la forma típica que presenta la difusión en un óxido que se forma en un metal puro [33].

El crecimiento de los óxidos está directamente relacionado con el movimiento de materia en estado sólido, lo cual es función de la difusión. El gradiente de concentración $\partial c / \partial x$ determina si ocurre o no difusión. Si $\partial c / \partial x = 0$, representa que no hay difusión, pero si da un valor positivo indica que existe flujo de átomos a través del plano [34].

Esta ley establece que la velocidad de transferencia de masa es proporcional al gradiente de concentración ($\partial c/\partial x$) de un área por unidad de tiempo. Esto quiere decir que la cantidad de soluto m que difunde en cierta sección A por segundo es proporcional a la concentración del gradiente, se expresa como:

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \text{Ec. 2.5}$$

donde J es el flujo o la masa que difunde en un área por unidad de tiempo a través de un área dada ($\text{g/cm}^2\text{-seg}$), D es el coeficiente de difusión, el cual depende de la movilidad de los átomos (g/cm^3), el cual generalmente es calculado y se encuentra en tablas. Entonces la razón de concentración de “ c ”, en un punto donde la concentración del gradiente es ($\partial c/\partial x$) y para la difusión de los elementos en un óxido, la concentración del oxígeno cambia con el tiempo, la segunda ley de Fick se expresa como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \text{Ec. 2. 6}$$

Si D se toma como independiente de la concentración, se tiene:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial t^2} D = \frac{\partial c}{\partial t} \quad \text{Ec. 2. 7}$$

Esta ecuación sugiere que el cambio de concentración de las especies metálicas y no metálicas a través de la capa es variable, es decir, que gradientes

de concentración se establecen a lo largo de la capa, lo cual controla su rapidez de crecimiento o cinética.

2.11 Efecto Kirkendall

Cuando dos metales con una gran diferencia en sus coeficientes de difusión se mezclan, el plano que inicialmente los mantenía separados se convierte en una red de transporte entre los átomos de cada metal, este fenómeno es denominado efecto Kirkendall.

El efecto Kirkendall se genera por un flujo de vacancias las cuales reaccionan de diversas maneras para mantener el punto de equilibrio del material, este flujo permite que se genere una gran concentración de vacancias en una zona específica del mismo.

Cuando la concentración de vacancias se encuentra por encima del punto de equilibrio, las vacancias son disociadas en dislocaciones, límites de grano u otros defectos de red. Por otra parte, cuando se encuentran por debajo de este punto, la concentración de vacancias se da en zonas de discontinuidad. Otro resultado de esto es la porosidad resultante de una sobresaturación de vacancias favoreciendo la formación de huecos dentro de la red.

Algunos estudios han demostrado que los átomos de zinc y cobre se mueven a diferente velocidad en el latón a cierta concentración y temperatura [35]. Además

se encontró que las marcas en el sistema son causadas por la diferencia de velocidades de difusión entre cationes y aniones en los óxidos [36].

El efecto Kinkerdall se presenta constantemente en aleaciones y también en óxidos dobles, el cual se manifiesta como la formación de espacios vacíos que son indicativo de la difusión de materia en estado sólido y la formación de una gran cantidad de vacancias que coalescen [37].

2.12 Cinética de Oxidación

Para estudiar el fenómeno de oxidación además del uso del diagrama de Ellingham-Richardson, es necesario conocer la rapidez de oxidación de un metal o su cinética de oxidación, para determinar la cinética de oxidación de un sistema al ser expuesto a altas temperaturas bajo condiciones oxidantes, es necesario hacer uso de ciertos métodos de medición. Entre los más comunes para determinar la velocidad de crecimiento de un óxido se encuentran la medición de cambio en peso del metal y la medición del cambio espesor de la capa del óxido formado. Cuando estas variables son graficadas en función del tiempo se determina la cinética de oxidación.

La cinética de oxidación indica que tan rápido ocurre la reacción entre el oxígeno y el metal, esto depende de un gran número de factores como la temperatura, la presión parcial de oxígeno, la calidad de la superficie y la microestructura del metal. En algunas ocasiones es posible que se forme más de una fase de óxido, en estos casos la cinética no es capaz de predecir cuál es la

composición que se formará bajo ciertas condiciones y es necesario hacer uso de los diagramas termodinámicos de formación de óxidos.

La razón de crecimiento de la cinética de oxidación puede ser por tres relaciones matemáticas según su comportamiento: lineal, parabólico o logarítmico. También existe el crecimiento paralineal o cubico que es una combinación del crecimiento parabólico y lineal, donde puede ser cualquiera de los dos el crecimiento inicial. En la Figura 2.10 se muestran las diferentes cinéticas de oxidación.

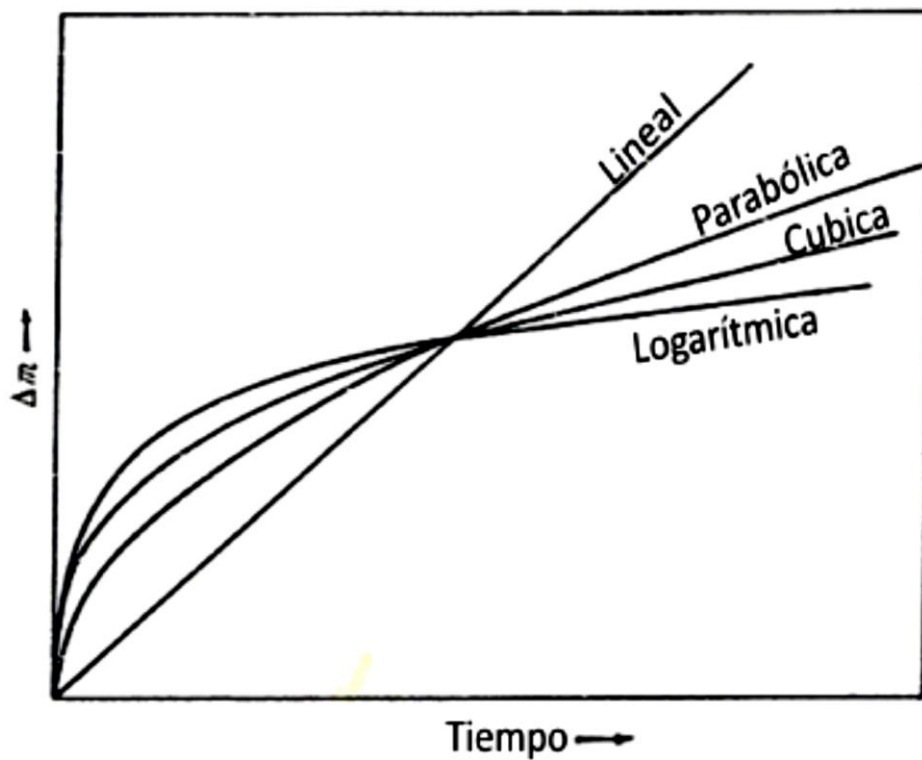


Figura 2.10 Relaciones de oxidación contra el tiempo [38]

2.12.1 Cinética de oxidación lineal

El crecimiento de óxido lineal muestra la formación de un óxido constante con respecto al tiempo, el crecimiento bajo este régimen depende directamente de la cantidad de metal consumido en la reacción, ya que es independiente de la cantidad de oxígeno en la atmósfera. La razón de la reacción es directamente proporcional al tiempo:

$$x = k_1 t + D$$

Ec. (2.8)

donde x indica el cambio en masa por la oxidación o el cambio de espesor de la capa de óxido formado, K_1 es el coeficiente de crecimiento lineal, t indica el tiempo de exposición en una atmosfera oxidante y D es una constante de integración.

La cinética de oxidación lineal está relacionada con la formación de capas no protectoras y que son propensas a desarrollar grietas o defectos que facilitan la reacción entre el metal y el oxígeno.

La razón de crecimiento lineal puede ser observada en aleaciones manganeso-aluminio al ser expuestas en condiciones de oxidación en rangos de temperatura entre 200 y 550 °C [26].

El manganeso al ser oxidado en una atmósfera de oxígeno puro a temperaturas entre 475 y 574 °C presenta una cinética de oxidación lineal [39]. El niobio tiene el mismo comportamiento a 1000 °C [40]

2.12.2 Cinética de oxidación logarítmica

El crecimiento de óxido del tipo logarítmico se presenta en metales a bajas temperaturas y tiempos de oxidación cortos, para las cuales el espesor de la capa de óxido se consideraría dentro del orden de las películas delgadas (1000 Å). La velocidad de reacción presenta un crecimiento muy acelerado al inicio para posteriormente mostrar un crecimiento moderado o lento.

Existe una variación de la razón de crecimiento logarítmico, que es descrito por un logaritmo inverso, como su nombre lo indica, su comportamiento es inverso al anterior, donde al inicio de la reacción la razón de crecimiento se muestra lenta y después se incrementa rápidamente conforme transcurre el tiempo.

A continuación se muestra el comportamiento logarítmico directo e inverso en las Ecuaciones 2.9 y 2.10 respectivamente:

$$x = K \log t + A \quad \text{Ec.2.9}$$

$$\frac{1}{x} = B + K' \log t \quad \text{Ec.2.10}$$

donde x es el cambio en masa por la oxidación o el espesor de la capa del óxido formado, t es el tiempo de oxidación, K y K' son los coeficientes del comportamiento logarítmico según sea directo o inverso. Por otro lado, A y B representan constantes de integración.

Este comportamiento se basa en el transporte tanto de iones como de electrones a través de la capa de óxido el cual está descrito normalmente por relaciones de mecánica cuántica.

El zinc en el rango de temperatura entre 225 y 375 °C se oxida presentando comportamiento logarítmico directo [41]. El caso del aluminio a temperaturas por abajo de 350 °C presenta oxidación logarítmica [42]. La oxidación del tántalo a temperaturas entre 50 y 100 °C presenta un crecimiento logarítmico directo mientras que en el rango de temperatura entre 200 y 300 °C tiene un comportamiento inverso [43].

2.12.3 Cinética de oxidación parabólica

La razón de crecimiento parabólico se presenta mediante capas de óxido de un espesor considerable, este comportamiento es característico de oxidación a muy altas temperaturas y largos periodos de tiempo.

El crecimiento del óxido ocurre con un decremento en la razón de oxidación, por lo que la velocidad de la reacción es inversamente proporcional al espesor de la capa de óxido o al peso del óxido formado.

La gran mayoría de los metales y aleaciones presentan un comportamiento de oxidación parabólico a altas temperaturas. El crecimiento del óxido se lleva a cabo por medio de la difusión uniforme de iones o electrones a través de la capa de óxido.

A continuación se presenta la ecuación que representa el comportamiento parabólico:

$$x^2 = 2K_p t + C$$

Ec 2.11

donde x indica el cambio en masa por la oxidación o el espesor de la capa del óxido formado, K_p es el coeficiente de crecimiento, t es el tiempo de oxidación y C es una constante de integración.

El hierro puro al oxidarlo a temperaturas por encima de los 250 °C en diferentes atmosferas muestra un comportamiento parabólico perfecto [44,45]. El cobre en un rango de temperaturas entre 200 y 1000 °C presenta una oxidación parabólica [46]. El silicio tiene este mismo comportamiento a temperaturas entre 500 y 950 °C [47]. Otro ejemplo que presenta un crecimiento parabólico es el cromo a temperaturas entre 700 y 900 °C [48].

2.13 Teoría de Wagner

La teoría de Wagner [49] está relacionada con crecimiento de la capa de óxido sobre la superficie de un metal como un proceso ideal, ésta se derivó de la teoría de oxidación parabólica descrita anteriormente.

Esta teoría toma en cuenta las siguientes consideraciones:

1. En un inicio la capa de óxido es muy delgada y compacta y está perfectamente adherida al sustrato.
2. La migración de iones o electrones a través de la capa de óxido es el mecanismo que controla la velocidad de crecimiento.
3. El equilibrio termodinámico es establecido para las interfases metal-óxido y óxido-gas.
4. La capa de óxido muestra una pequeña desviación en la estequiometría, entonces el flujo de iones es independiente de la posición dentro de la capa.
5. El equilibrio termodinámico es establecido localmente a través de la capa de óxido.
6. La capa de óxido es de mayor espesor en comparación con las distancias donde los efectos de la carga espacial se producen (doble capa eléctrica).

7. La solubilidad del oxígeno en el metal es despreciada (no hay formación de óxidos internos).

Se supone un equilibrio termodinámico en las interfases metal-óxido y óxido-gas, además que los gradientes de actividades en ambos (metal y no metal) se establecen en el óxido formado.

El gradiente de actividad química entre ambas superficies de contacto metal-óxido y óxido-gas se establece a través de la capa de óxido. Este fenómeno es debido a la migración de iones tanto metálicos como no metálicos a través de la capa en direcciones opuestas. Esta migración de iones cargados propicia la migración de iones metálicos de la superficie a través de la capa hacia la atmósfera. En la Figura 2.11 se muestra que la migración de iones es el resultado de una transferencia de carga entre la migración de cationes, iones y electrones a través de la capa de óxido.

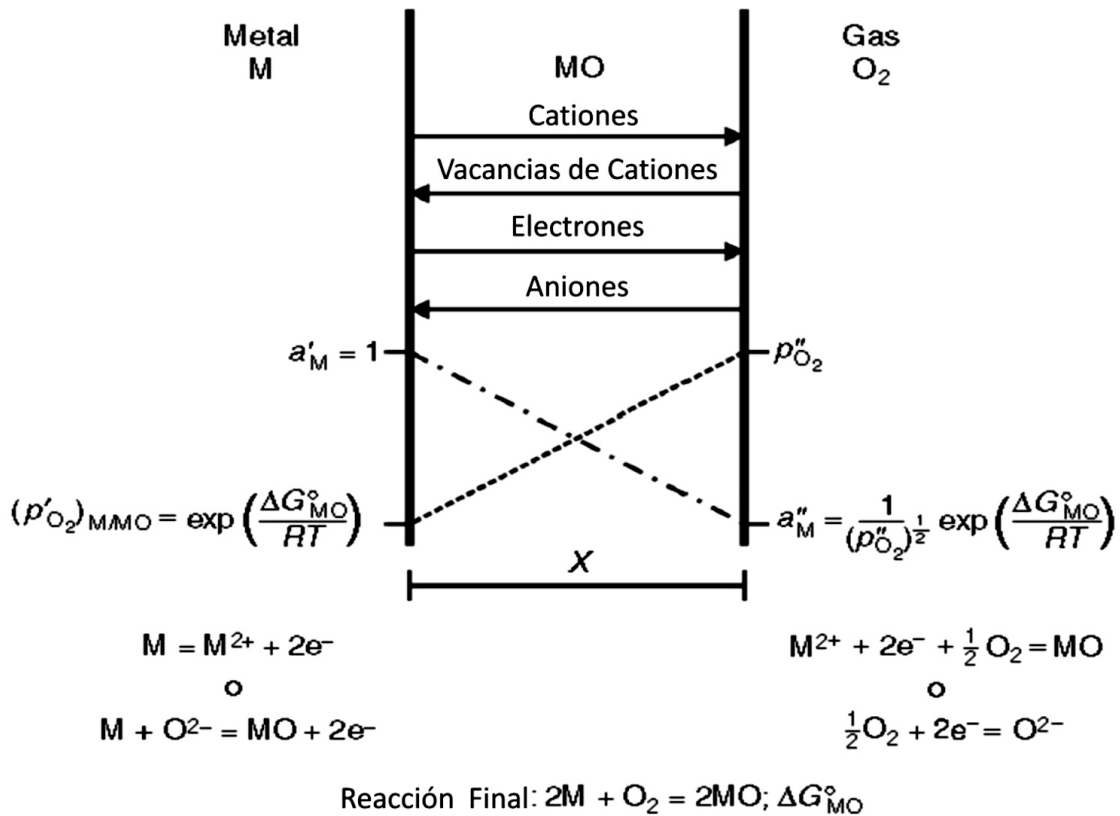


Figura 2.11 Diagrama de formación de óxido de acuerdo a la teoría de Wagner [25].

El crecimiento de la capa del óxido es generado por flujo de partículas en la dirección x , el cual es descrito por la siguiente ecuación:

$$J_i = c_i v_i$$

Ec. 2.12

donde J_i es el flujo de partículas en la dirección x de la partícula, c_i la concentración molar y v_i la velocidad de arrastre la cual genera el crecimiento de la capa de óxido.

La velocidad de crecimiento es debida al flujo de aniones y cationes a través de la capa de óxido, la cual se expresa en las siguientes ecuaciones respectivamente:

$$\frac{dx}{dy} = \left(\frac{-1}{RT} \int_{\mu_{M^i}}^{\mu_{M^o}} D_C d\mu_M \right) \frac{1}{x} \quad \text{Ec. 2.13}$$

$$\frac{dx}{dy} = \left(\frac{-1}{RT} \int_{\mu_{A^i}}^{\mu_{A^o}} D_A d\mu_A \right) \frac{1}{x} \quad \text{Ec 2.14}$$

donde D_A y D_M son los coeficientes de difusión del anión (no metal) y metal respectivamente, μ_A y μ_M son los potenciales químicos en la superficie de contacto metal-óxido μ^o y óxido-gas μ^i .

2.14 Oxidación del Hierro

Cuando el hierro se oxida a temperaturas mayores a 570 °C se presenta una capa formada por tres óxidos estables, los cuales son wustita (FeO), magnetita (Fe₃O₄) y hematita (Fe₂O₃).

El diagrama de fases del hierro-oxígeno se muestra en la Figura 2.12, en el cual se aprecia que no existe presencia de wustita por debajo de 570 °C. Por lo tanto cuando el hierro se oxida por debajo de esta temperatura solamente se presentan la magnetita y la hematita.

La wustita (FeO) es un semiconductor tipo “p”, ya que presenta un déficit de metal, debido a la alta concentración de vacancias en cationes presenta una alta movilidad de cationes y electrones. La wustita a 1000 °C presenta un rango muy amplio de estequiometría entre $\text{Fe}_{0.88}\text{O}$ y $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ [50,51].

La magnetita (Fe_3O_4) es un semiconductor tipo “p” con exceso de iones de oxígeno que presenta bivalencia, Fe_{2+} (estructura octaédrica) y Fe_{3+} (estructura tetraédrica), en las cuales los iones difunden por medio de las vacancias presentes en las estructuras. Por esta característica se considera un espinel inverso.

La hematita (Fe_2O_3) es un semiconductor tipo “n” en el que los aniones difunden, se presenta en dos formas, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (estructura romboédrica) y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (estructura cúbica). A temperaturas por encima de 400 °C sólo se presenta en la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por lo cual sólo ésta es considerada [52].

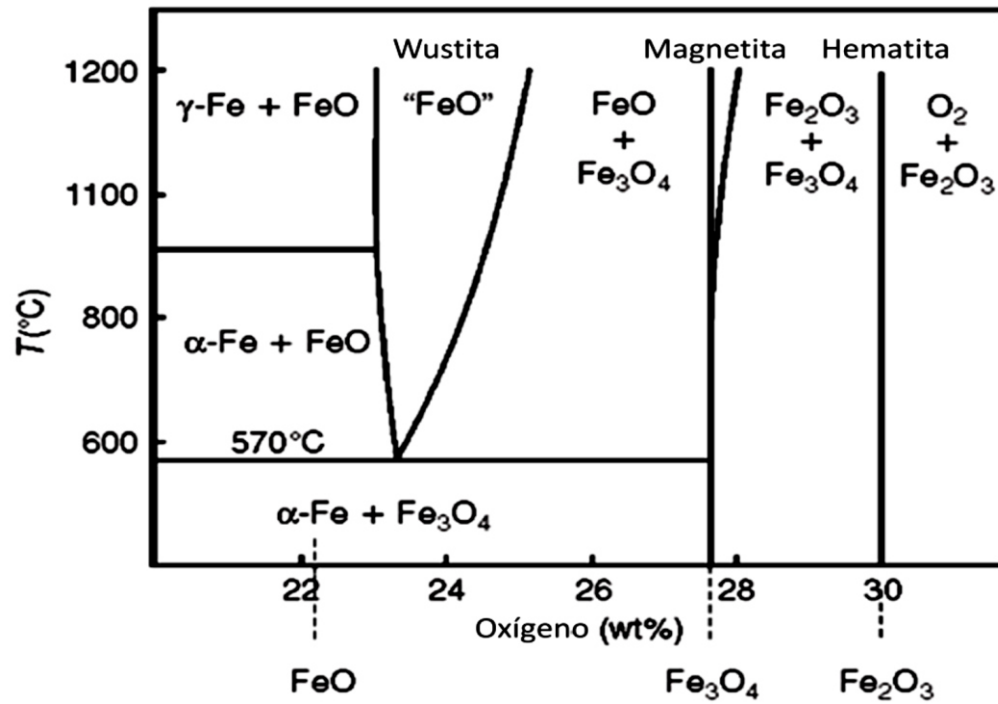
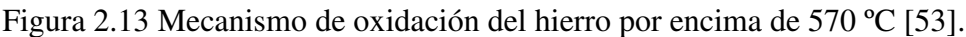


Figura 2.12 Diagrama de fases hierro-oxígeno [53].

El mecanismo de oxidación del hierro para formar sus tres capas de óxido por encima de los 570°C se muestra en la Figura 2.13.



2.15 Oxidación del Manganeso

44

Los óxidos de manganeso se denominan como:

- a) Óxido de manganeso (II): MnO
- b) Óxido de manganeso (II,III): Mn_3O_4
- c) Óxido de manganeso (II,IV): Mn_5O_8
- d) Óxido de manganeso (III), Mn_2O_3
- e) Óxido de manganeso (IV) [Dióxido de manganeso]: MnO_2
- f) Óxido de manganeso (VI) [Trióxido de manganeso]: MnO_3
- g) Óxido de manganeso (VII), Mn_2O_7

Los óxidos de manganeso tales como MnO , Mn_3O_4 y Mn_2O_3 se comportan como semiconductores tipo “p” [30].

En la Figura 2.14 se muestra el diagrama de fases Mn-O, en el cual se puede observar que en una atmósfera rica en oxígeno a temperatura ambiente se forman los compuestos Mn_3O_4 , Mn_2O_3 y MnO_2 .

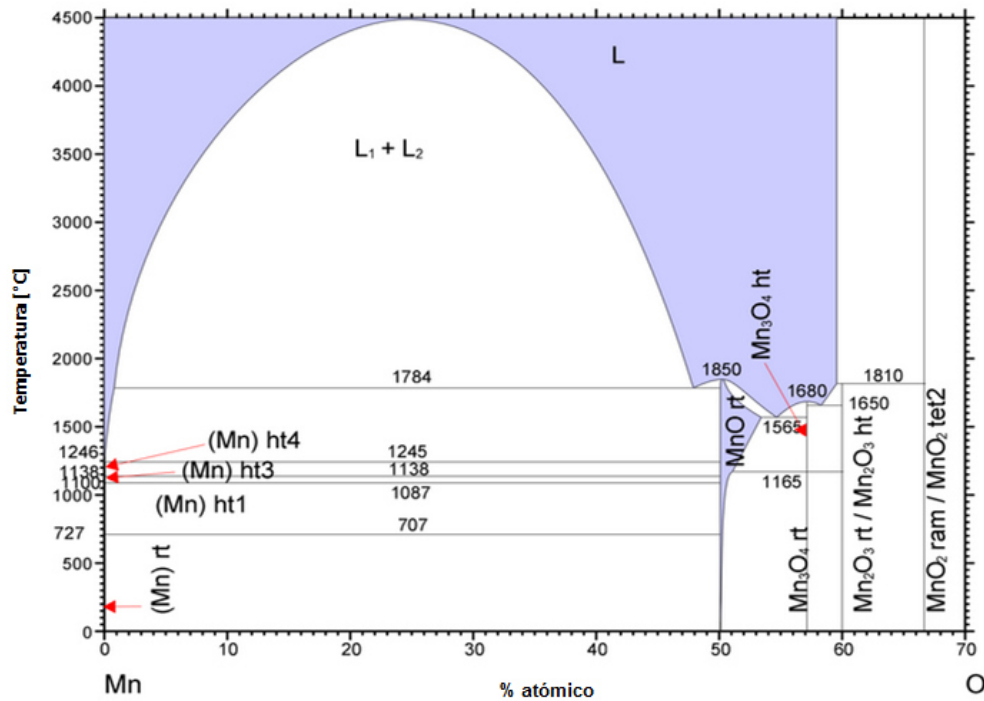


Figura 2.14 Diagrama de fases manganeso-oxígeno [58].

2.16 Oxidación Interna

Se le llama oxidación interna al proceso en el que el oxígeno difunde dentro de una aleación o metal causando el crecimiento de precipitados de óxido dentro del material. Esto ocurre debido a la disolución del oxígeno en el metal una vez que atraviesa la capa de óxido como resultado de una diferencia de presiones parciales de oxígeno entre la capa de óxido y el metal. El oxígeno difunde y reacciona con uno o varios de los elementos presentes en el metal formando zonas por debajo de la superficie del metal.

Para que ocurra este fenómeno es necesario [30]:

1. La energía libre de formación (ΔG^0) del metal base de la aleación es mayor a la energía de formación del óxido interno (BO_v)
2. El material base debe tener la capacidad de difundir la suficiente cantidad de oxígeno para provocar una reacción en el interior del material. Esto es $B + vO = BO_v$
3. La concentración de elementos aleantes debe ser menor a la requerida para la transición de oxidación interna a externa.
4. La cinética de difusión del metal base es mayor a la presente en la capa de óxido, permitiendo una mayor difusión del oxígeno hacia el interior del material base.

El oxígeno se disuelve en la superficie del metal y difunde hacia el interior a través de la matriz metálica que contiene partículas de óxido previamente precipitado. La nucleación de los precipitados se establece paralela a la superficie de la muestra por la difusión del oxígeno hacia el interior y la difusión hacia el exterior de soluto. Como se muestra en la Figura 2.15.

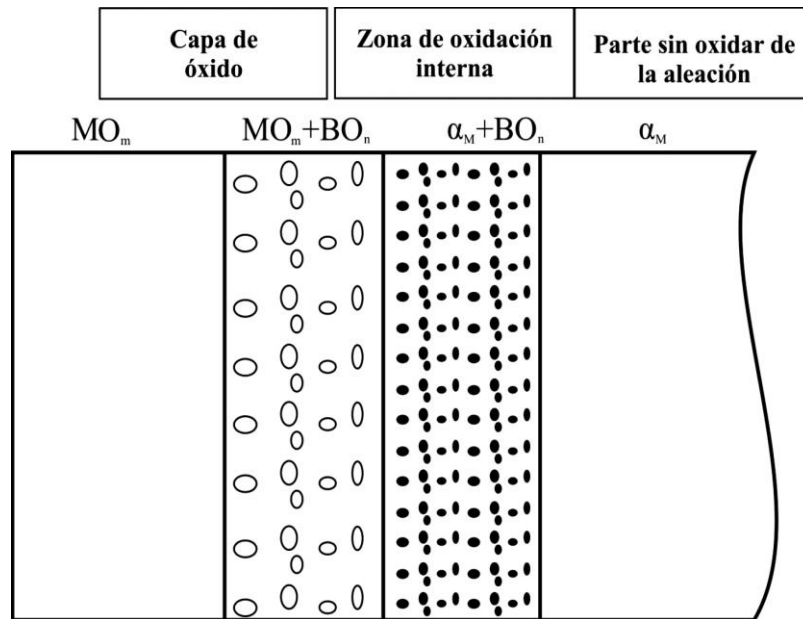


Figura 2.15 Diagrama de oxidación interna de una aleación M-B [59].

2.17 Medición y Caracterización de Óxidos

En el estudio de la oxidación a alta temperatura además de conocer la termodinámica de formación, es necesario comprender la cinética de crecimiento de óxidos, ya que ésta permite comprender la velocidad de crecimiento y el comportamiento del material en diferentes temperaturas y atmósferas.

Los métodos más comunes para determinar cómo crece un óxido se llevan a cabo mediante la medición del incremento de masa y a través de la medición del espesor de la capa de óxido formada en el metal.

La gravimetría tiene como principio la medición del cambio en masa con respecto al tiempo para medir la cinética de oxidación. Además existen variantes de este método como el análisis termogravimétrico que realiza mediciones en tiempo real mediante una termobalanza, la principal ventaja de este método es la medición simultánea del cambio en masa del material.

El análisis se puede realizar a una misma temperatura variando el tiempo de exposición del material a la atmósfera oxidante, este método es llamado oxidación isotérmica. Otra manera de realizar el estudio es elaborar curvas de oxidación graficando puntos específicos obtenidos de las mismas condiciones, los cuales se unen para obtener una curva y analizar su tendencia.

También se pueden obtener las curvas de oxidación midiendo el espesor de la capa de óxido y graficándolo contra el tiempo, estos valores al igual que con la ganancia en masa forman una curva que indica la tendencia que rige el crecimiento. La medición del espesor de la capa de un óxido se puede llevar a cabo mediante un Microscopio Óptico (MO) o Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy).

Existen otros métodos para determinan el comportamiento de oxidación a alta temperatura. Estos métodos de medición son [26]:

- a) Mediciones de consumo de oxígeno.
- b) Mediciones manométricas.
- c) Mediciones volumétricas.

- d) Mediciones electrométricas.
- e) Métodos ópticos.
- f) Mediciones de propiedades de los óxidos.

Información que se obtiene mediante el análisis de la sección transversal de las muestras oxidadas [30]:

1. La formación de diferentes capas de óxidos y su secuencia de crecimiento.
2. La composición de las capas.
3. La porosidad y adherencia entre las diferentes capas.
4. La distribución de los elementos utilizando mapeos de rayos-X.
5. La concentración de elementos.

La sección trasversal de las muestras oxidadas puede ser analizada mediante el microscopio óptico (MO), el microscopio electrónico de barrido (SEM), espectroscopia de rayos-X en el SEM, microscopio de transmisión de electrones (TEM) y difracción de rayos-X.

2.18 Corrosión Electroquímica

La corrosión electroquímica de un metal ocurre comúnmente en un medio acuoso en el que los átomos del metal pierden electrones y se convierten en iones,

se forma un subproducto del metal. En este proceso se crea un circuito eléctrico y el sistema se conoce como celda electroquímica.

Resistencia a la polarización o también llamada polarización lineal es la técnica con la que se obtiene una curva de polarización que relaciona el potencial y la densidad de corriente (E vs I/A).

El método electroquímico resistencia a la polarización se utiliza para determinar las velocidades de corrosión, generalmente se encuentra expresada en distancia por año. A continuación se muestra la ecuación para determinar la velocidad de corrosión.

$$CR = \frac{0.13i_{corr}E_w}{\rho}$$

Ec 2.15

donde CR es la velocidad de corrosión, i_{corr} es la densidad de corriente, E_w es el peso equivalente de material y ρ la densidad del material.

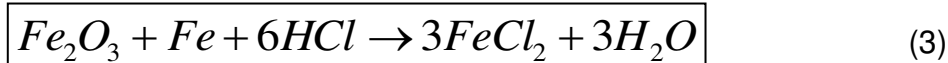
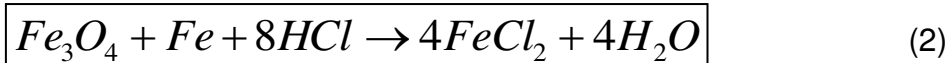
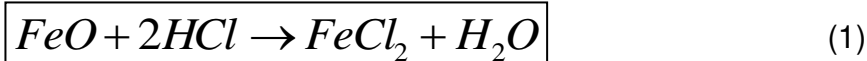
2.19 Decapado de Piezas de Acero

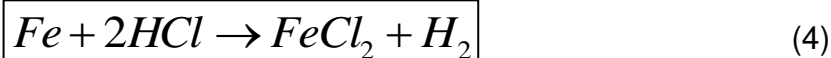
Debido a que el acero presenta baja resistencia a la corrosión, se le forman diferentes fases de óxido durante su procesamiento a alta temperatura, como es el caso del laminado en caliente y los tratamientos térmicos, después deben ser sometidos a un proceso de remoción de óxido.

El decapado es el método mediante el cual se elimina el óxido de la superficie de la pieza y requiere la utilización de soluciones ácidas. El objetivo de este proceso es la eliminación de la capa de óxido sin que se llegue a atacar la superficie del acero. Es necesaria la adición de inhibidores para que no haya prácticamente ataque al metal base. Los factores más importantes que influyen a la hora de mantener el baño de decapado son la concentración de ácido, la temperatura del baño y la duración del tratamiento.

En los procesos de decapado se utilizan fundamentalmente como soluciones el ácido clorhídrico (HCl) y en mucha menor proporción el ácido sulfúrico (H₂SO₄). La concentración del baño de decapado es entre 14-16% en peso en caso de utilizar ácido clorhídrico y de un 10-14% en peso para el ácido sulfúrico, siendo la temperatura de trabajo de 75-85 °C [60].

El hierro y los diferentes óxidos de hierro (FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃) reaccionan con el ácido clorhídrico liberando cloruro ferroso (FeCl₂), agua e hidrógeno. Las reacciones se muestran a continuación [60]:





La reacción (4) es indeseable, se evita mediante la adición de un inhibidor, éste se utiliza para reducir el ataque del ácido sobre el metal base. Si no se usa algún inhibidor puede ocurrir una pérdida de peso excesiva, produciendo una mala calidad superficial a través de una alta rugosidad, además de una reducción en el espesor promedio de la lámina [61].

La actividad del baño de decapado va disminuyendo al aumentar su concentración en hierro, por lo que es necesario realizar adiciones periódicas de ácido para mantenerla. Asimismo, será necesario reponer las pérdidas producidas tanto por evaporación como por arrastre de las piezas. Este sistema puede mantenerse así hasta que se alcanza el límite de solubilidad del cloruro ferroso ($FeCl_2$) en el propio ácido clorhídrico, por lo que una vez que se ha llegado a este límite ya no será superior a los 140-150 g/l, el baño de decapado estará agotado, por lo que es necesario su renovación.

Seguido del baño de decapado es necesario realizar una etapa de lavado de las piezas con la finalidad de evitar que éstas arrastren ácido y sales de hierro a las etapas posteriores como galvanizado o pintado.

2.20 Galvanizado

El galvanizado es uno de los métodos que se utilizan para mejorar la resistencia a la corrosión del acero, esto es mediante un pequeño recubrimiento de zinc sobre la superficie. Este recubrimiento es muy efectivo en diferentes ambientes corrosivos.

El proceso de galvanizado por inmersión en caliente consiste en el recubrimiento de piezas de acero o de hierro fundido sumergiéndolas en un baño de zinc fundido a temperaturas entre 445 y 460 °C. El zinc reacciona con estos metales formando una serie de capas de aleación sobre la superficie, dependiendo su extensión del tipo de acero y de los aditivos del baño de zinc. La capa más externa suele ser zinc dúctil no aleado. Además el zinc se une metalúrgicamente al metal base para formar un recubrimiento protector que posee una excelente resistencia a la corrosión a largo plazo, con necesidades muy reducidas de mantenimiento.

Durante el galvanizado del acero se forman diferentes fases de la aleación Zn-Fe, esto se debe a la difusión bidireccional del zinc líquido con la superficie del acero, que conforma la estructura del recubrimiento de zinc. De esta forma queda garantizada la adherencia del recubrimiento sobre la superficie de acero.

Las diferentes fases presentes conforme se incrementa la concentración de Zn son: eta (η), zeta (ζ), delta (δ), gamma1 (Γ_1) y gamma (Γ). En la Figura 2.16 se muestra el diagrama de fases Fe-Zn.

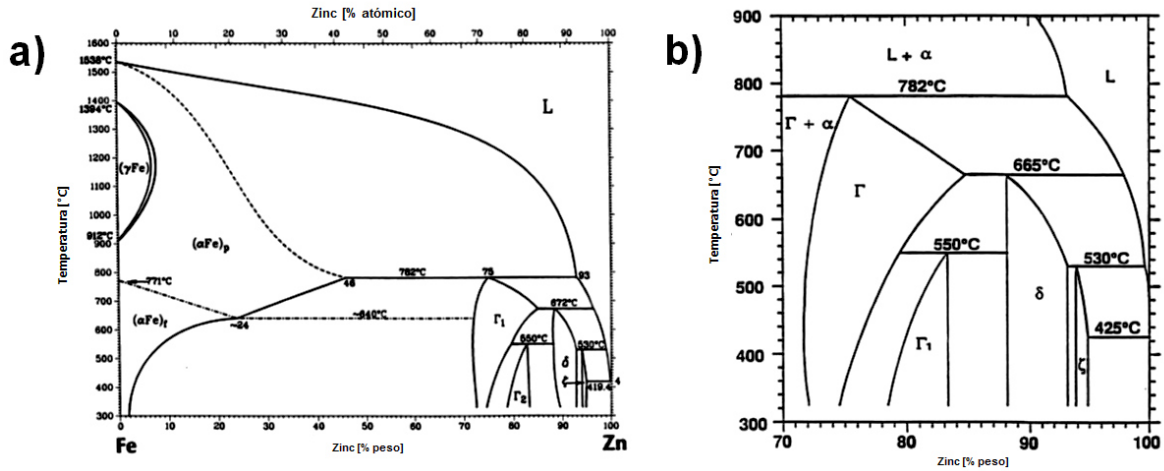


Figura 2.16 Diagrama de fases Zn-Fe. a) completo. b) zona rica en Zn [62].

En la Figura 2.17 se muestra la secuencia cronológica de formación de fases durante el proceso de galvanizado.

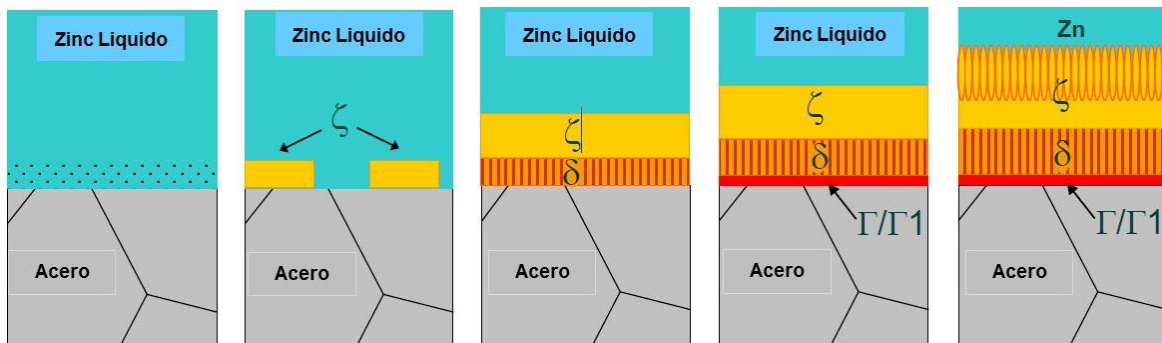


Figura 2.17 Secuencia cronológica de formación de fases en el galvanizado [63].

Las características de las fases anteriormente mencionadas se enlistan en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de las fases de la aleación Zn-Fe [64,65,66]			
Fase	Formula	Fe (% peso)	Estructura Cristalina
Eta (η)	Zn	<0.03	Hexagonal
Zeta (ζ)	FeZn ₁₃	5-6	Monoclínica
Delta (δ)	FeZn ₁₀ FeZn ₇	7-12	Hexagonal
Gamma ₁ (Γ_1)	Fe ₅ Zn ₂₁ FeZn ₄	17-19.5	Cubica centrada en la cara (FCC)
Gamma (Γ)	Fe ₃ Zn ₁₀ FeZn ₃	23.5-28	Cubica centrada en el cuerpo (BCC)

La calidad y espesor de la capa de zinc depende de los siguientes factores:

- La aleación de Zn utilizada
- La temperatura del baño de galvanizado.
- El tiempo de inmersión de la pieza.
- La velocidad de extracción de la pieza del baño.

El espesor conjunto de todas las capas de aleación de una pieza ya galvanizada está comprendido entre 50-150 μm , no es posible controlar durante el proceso de galvanizado la dureza de cada una de las capas.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La teoría es asesinada tarde o temprano por la experiencia.

Albert Einstein

Introducción

Los aceros automotrices deben tener propiedades mecánicas aceptables que aseguren su buen funcionamiento al emplearlos para la manufactura de piezas estructurales de un automóvil. Además tiene que cumplir con ciertas características de resistencia a la oxidación y calidad superficial para asegurar aspectos tanto funcionales como estéticos.

En este Capítulo se presenta el desarrollo experimental que fue elaborado para cumplir con los objetivos de esta investigación de un acero TWIP con 17.7% en peso de Mn, la composición de dicho acero se muestra en la Tabla 14 del presente trabajo.

Se presenta la caracterización de las propiedades mecánicas y microestructurales del acero TWIP laminado en caliente y también laminado con distintos grados de reducción en frío, además el estudio de su comportamiento a la

oxidación a alta temperatura, su proceso de decapado, estudio de la calidad superficial, galvanizado del mismo y la resistencia a la corrosión de este acero.

Con la finalidad de determinar las propiedades mecánicas, evolución microestructural, el comportamiento a la oxidación a alta temperatura, la calidad superficial, galvanizado y la resistencia a la corrosión del acero TWIP, se diseñó el siguiente programa de experimentos, que se muestra en la Figura 3.1.

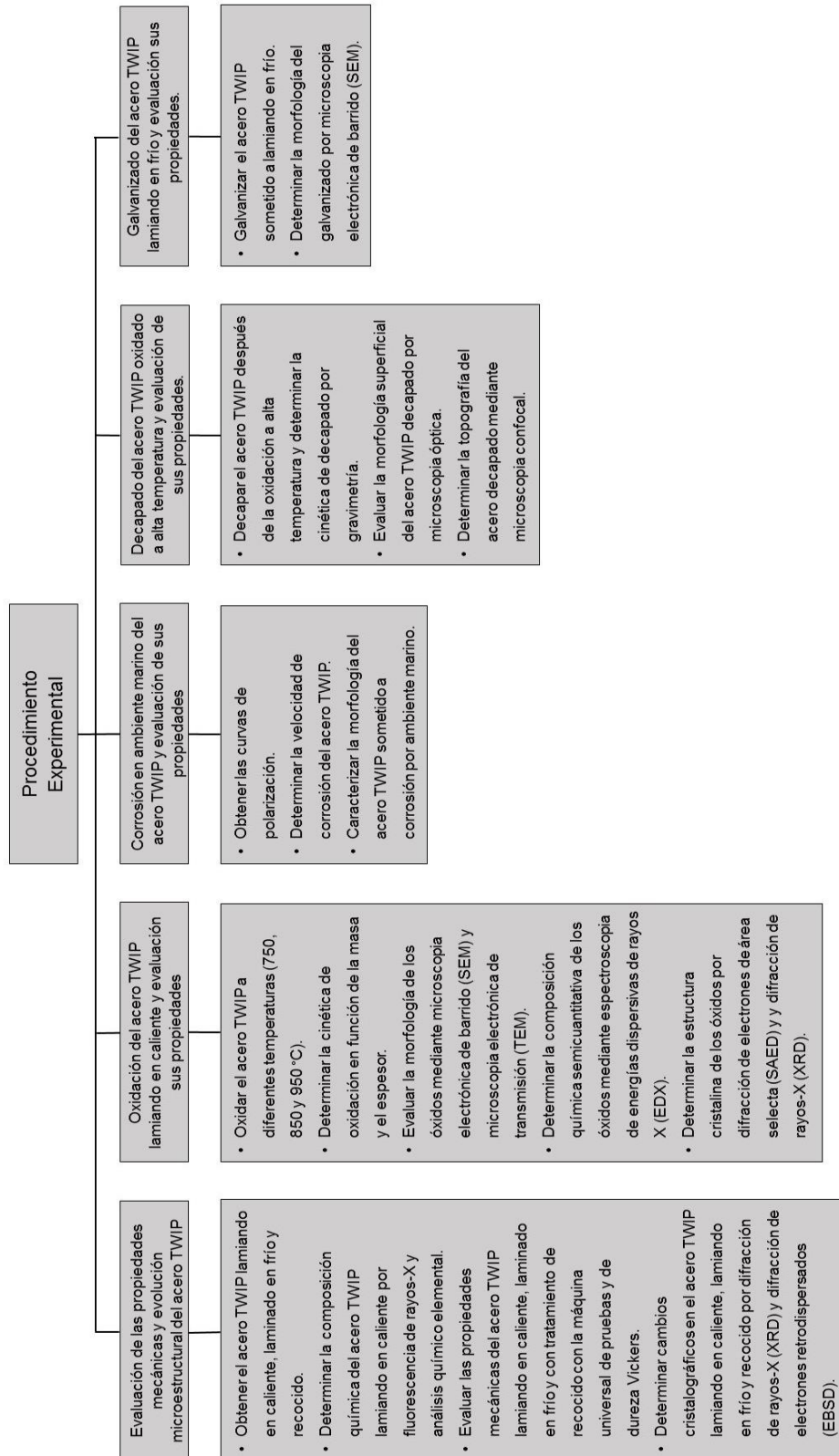


Figura 3.1 Procedimiento experimental.

3.1 Propiedades Mecánicas y Evolución Microestructural del acero TWIP

3.1.1 Obtención el acero TWIP lamiando en caliente, laminado en frío y recocido

Laminación en Caliente

El acero TWIP que se estudia en el presente trabajo se obtuvo de una colada experimental desarrollada por una de industria internacional. Este acero se recibió como laminado en caliente con un espesor de 1.2 mm y con dimensión de 30 x 30 cm.

Laminación en Frío

El material de prueba se seccionó para obtener probetas rectangulares de 10 x 2 cm. Las cuales se cortaron a 0° y 90° con respecto a la dirección de laminación del material, tal como se muestra en la Figura 3.2. Los cortes se realizaron mediante la técnica de corte con agua.

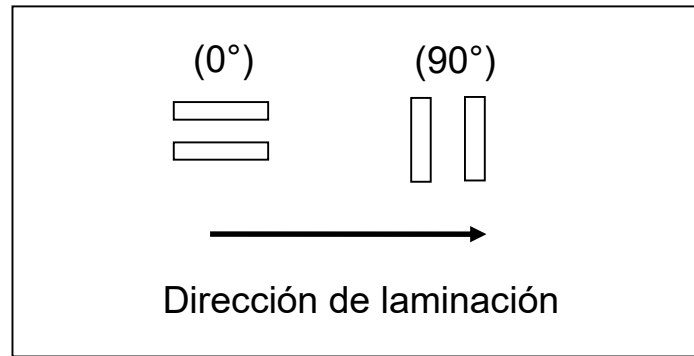


Figura 3.2 Orientación de las probetas respecto a la dirección de laminación del material base.

Para llevar a cabo el laminado en frío del acero, se utilizaron probetas de 10 x 2 cm las cuales fueron cortadas a 0° y 90° con respecto a la dirección de laminación original del acero (ver Figura 3.2). Los porcentajes de reducción para las probetas en ambas direcciones se obtuvieron gradualmente en pasos de laminación, para 10% de reducción se utilizó solo un paso, la reducción de 25% se realizó mediante 2 pasos de laminación y la reducción correspondiente al 40% se realizó a través de 3 pasos en el molino de laminación, la probeta con 48% de reducción fue obtenida en 5 pasos de laminación. Para realizar estas pruebas se utilizó el molino de laminación experimental marca Hille modelo Q360, el diámetro de los rodillos es de .1475 m, la tabla tiene una medida de .2174 m y la velocidad del molino es de 9.14 m/min, el cual se muestra en la Figura 3.3.



Figura 3.3 Molino de laminación marca Hille modelo Q360.

Recocido

El acero TWIP laminado en caliente y en sus diferentes etapas de reducción en frío (10, 25, 40 y 48% de reducción) fue sometido a un tratamiento de recocido a 850 °C, durante 90 min, en una atmosfera de argón mediante un horno tubular Lindberg Blue modelo UP150, como se muestra en la Figura 3.4. El acero fue recocido con la finalidad de estudiar la evolución microestructurales antes y después de la reducción tanto en caliente como en frío.



Figura 3.4 Horno tubular Lindberg Blue modelo UP150.

3.1.2 Composición química del acero TWIP laminado en caliente

3.1.2.1 Fluorescencia de rayos-X

La composición química del acero TWIP se obtuvo mediante un equipo de espectrometría de fluorescencia de rayos-X, marca Zeiss modelo Innov Delta. En la Figura 3.5 se muestra dicho equipo.



Figura 3.5 Equipo de espectrometría de fluorescencia de rayos-X Zeiss modelo Innov Delta.

3.1.2.2 Análisis químico elemental

Se analizaron muestras de acero TWIP laminado en caliente por medio de análisis químico elemental con el objetivo de determinar la composición química de carbono de manera cuantitativa. Para el análisis se utilizó un equipo Perkin Elmer

2400 utilizando una temperatura de combustión de 974 °C, temperatura de reducción de 501 °C, temperatura de detector del horno a 82.6 °C y una presión de 239.5 mmHg

3.1.3 Propiedades mecánicas del acero TWIP lamiando en caliente, laminado en frío y con tratamiento de recocido

3.1.3.1 Ensayos de tensión

Para realizar este ensayo, se obtuvieron probetas de tensión mediante una máquina de corte con agua a 0° respecto a la dirección de laminación del material (ver Figura 3.2) laminado en caliente. También se obtuvieron muestras del material que fue laminado en frío a 0° y 90° con respecto a su dirección de laminado en caliente (ver Figura 3.2) y para porcentajes de reducción de 10, 25 y 40%.

La medida de las probetas de tensión utilizadas en esta investigación se basa en probetas de tamaño reducido de la norma ASTM E8 [67], cuyas dimensiones se muestran en la Figura 3.6.

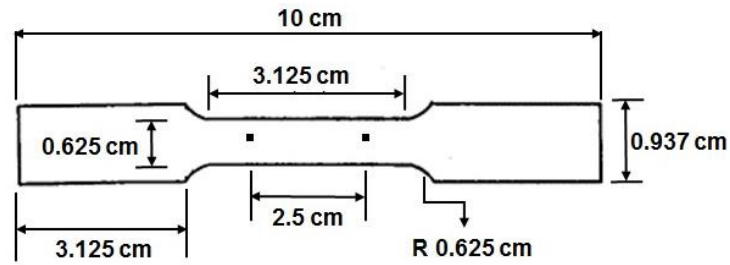


Figura 3.6 Probeta de tensión de tamaño reducido ASTM E8 [67].

Para determinar las propiedades mecánicas del acero TWIP, se realizaron ensayos de tensión uniaxiales, en una máquina universal electromecánica de pruebas marca Shimadzu modelo AG-X de 30 toneladas de capacidad, que se muestra en la Figura 3.7.



Figura 3.7 Máquina universal del pruebas Shimadzu modelo AG-X.

Para el acero TWIP laminado en caliente se usaron probetas cortadas únicamente a 0°, manejando velocidades de cabezal de 5, 50 y 500 mm/min a temperatura ambiente y con un factor de repetibilidad de 2 en cada condición. Las velocidades de cabezal se determinaron haciendo variar dicha velocidad en un orden de magnitud hasta la capacidad máxima del equipo.

En el caso de acero TWIP laminado en frío se usaron probetas cortadas a 0° y 90° para las reducciones de 10, 25 y 40%, manejando solamente una velocidad de cabezal de 5 mm/min, a temperatura ambiente y ensayando una probeta para cada condición, debido a que no se cuenta con suficiente material de estudio para realizar más pruebas. La velocidad de cabezal se determinó en base a la velocidad menor de los ensayos del acero TWIP laminado en caliente. En la Tabla 2 se muestra el diseño de experimentos para los ensayos de tensión realizados en esta investigación.

Tabla 2. Diseño de experimentos de los ensayos de tensión				
Laminado	Reducción (%)	Ángulo (°)	Velocidad de cabezal (mm/min.)	Repetibilidad
Caliente	-	0	5	2
			50	
			500	
Frío	10	0 90	5	1
	25			
	40			

Una vez realizados todos los ensayos de tensión, se midieron las probetas deformadas, mediante el uso de un vernier se obtuvieron las dimensiones de la longitud entre marcas, el ancho y espesor en el área de fractura de la probeta, con

la finalidad hacer el análisis para encontrar las curvas esfuerzo verdadero contra reducción verdadera de las muestras del acero TWIP en sus diferentes condiciones.

3.1.3.2 Dureza Vickers

El ensayo de dureza Vickers es un método para medir la dureza de los materiales, para realizar esta prueba se utilizó un microdurómetro marca Shimadzu modelo HMV-2T, en el cual se utilizó como indentador una pirámide de diamante y se aplicó una carga de 0.3 kg por un tiempo de 15 segundos. El equipo utilizado para realizar los ensayos cuenta con un dispositivo que realiza las mediciones de las diagonales de las huellas del indentador, calculando automáticamente el valor de la dureza. Se realizaron un total de 10 indentaciones por muestra. En la Figura 3.8 se muestra este equipo.



Figura 3.8 Microdurómetro Shimadzu modelo HMV-2T.

El desarrollo de este análisis necesita de una cuidadosa preparación de la superficie de la muestra, para ello, se requiere que las muestras sean montadas en resina o baquelita y pulidas hasta conseguir un acabado espejo. Por lo tanto, una pequeña sección del acero fue cortada y montada en baquelita, sobre su cara transversal respecto a su dirección de laminación, utilizando un equipo Struers modelo LaboPress-1. La resina se calentó hasta 180 °C y por 6 minutos aplicando una presión de 35 KN, posteriormente el tiempo de enfriamiento fue de 4 minutos.

Una vez que las muestras fueron montadas, se prosiguió con el desbaste y pulido de las mismas. Las muestras fueron tratadas en una pulidora Struers modelo LaboPol-1 mediante el uso de varios grados de papel abrasivo de SiC, siguiendo la secuencia #120, 220, 320, 500, 800 y 1200 para el desbaste. La etapa final de pulido se realizó con paños suaves de nylon y usando suspensiones de diamante de 6 y 1 μm hasta lograr el acabado espejo.

El ensayo de microdureza se realizó en el acero laminado en caliente y en el acero laminado en frío en sus diferentes grados de reducción (10, 25,40 y 48%), además se evaluaron esos mismos aceros después del proceso de recocido (ver sección 3.1.1)

Una sección de las probetas de tensión obtenidas del acero laminado en caliente y en frío fue analizada para cada una de las condiciones de los ensayos de tensión (ver sección 3.1.3.1).

En las Tablas 3 y 4 se muestra el diseño de experimentos para los ensayos de microdureza para las muestras laminadas y ensayadas a tensión respectivamente.

Tabla 3. Diseño de experimentos de los ensayos de microdureza Vickers de las muestras laminadas				
Condición	Reducción (%)	Ángulo (°)	Tratamiento Térmico	Repetibilidad
Muestra laminada en caliente	-	0	- Recocido	10
Muestra laminada en frío	10	0 90	- Recocido	10
	25			
	40			
	48	0		

Tabla 4. Diseño de experimentos de los ensayos de microdureza Vickers de las muestras sometidas al ensayo de tensión				
Condición	Reducción (%)	Ángulo (°)	Velocidad de cabezal (mm/min)	Repetibilidad
Muestra de una probeta de tensión laminada en caliente	-	0	5	10
			50	
			500	
Muestra de una probeta de tensión laminada en frío	10	0 90	5	10
	25			
	40			

3.1.4 Análisis cristalográfico del acero TWIP laminado en caliente, laminado en frío y recocido

3.1.4.1 Difracción de rayos-X

El acero TWIP en su condición de laminado en caliente (0° respecto a la dirección de laminación) y en frío en los porcentajes de reducción de 10, 25, 40 (0° y 90°) y 48% (0°) fue analizado mediante rayos-X para determinar las fases presentes y los posibles cambios microestructurales antes y después del proceso de recocido (ver sección 3.1.1) . El equipo utilizado es un difractómetro de rayos-X Bruker modelo D8 Advance como se muestra en la Figura 3.9.



Figura 3.9 Difractómetro de rayos-X Bruker modelo D8 Advance.

Las muestras fueron preparadas hasta obtener acabado espejo sin montar (como se explica en la sección 3.4.6) y se analizaron en un intervalo de ángulos 2θ de 20 a 110° , con un paso de $0.05^\circ/\text{min}$, con una velocidad de rotación de 15 rpm. La radiación fue producida con un voltaje de 40 KV, un amperaje de 30 mA, desde un filamento de Cu ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$).

El diagrama de experimentos para las muestras analizadas por rayos-X se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Diseño de experimentos de los estudios de difracción de rayos-X				
Condición	Reducción (%)	Ángulo (°)	Tratamiento Térmico	Repetibilidad
Laminado Caliente	-	0	-	1
			Recocido	
Laminado Frío	10	0	-	1
	25			
	40	90	Recocido	
	48	0		

3.1.4.2 Análisis microestructural por difracción de electrones retrodispersados

Para poder revelar la microestructura de los aceros TWIP fue necesario utilizar un proceso de recocido a una temperatura de 850°C por 90 min, en atmosfera de argón para el acero laminado en caliente como en el acero con las etapas de reducción en frío de 10, 25, 40 y 48% de reducción (ver sección 3.1.1).

Posteriormente una pequeña sección de estos aceros fue preparada hasta obtener acabado espejo (tal y como fue explicado en la sección 3.1.3.2) para después ser atacada por inmersión usando una solución de 2% de ácido nítrico en alcohol etílico (Nital al 2%) por tiempos de exposición entre 2 y 4 minutos, el diseño de experimentos de análisis metalográfico se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Diseño de experimentos del análisis metalográfico					
Condición	Reducción (%)	Ángulo (°)	Tratamiento Térmico	Reactivo	Repetibilidad
Laminado Caliente	-	0	Recocido	Nital 2%	1
Laminado Frío	10	0 90	Recocido	Nital 2%	1
	25				
	40				
	48	0			

Una vez atacadas las muestras fueron observadas y fotografiadas utilizando un microscopio óptico marca Nikon modelo FX-35WA, como se muestra en la Figura 3.10, el cual cuenta con un sistema digital de adquisición de imágenes. La cuantificación del tamaño de grano de las imágenes obtenidas fue realizada mediante el programa analizador de imágenes Stream Motion mediante el método de líneas paralelas y el cual está basado en la norma ASTM E112 [68].



Figura 3.10 Microscopio óptico Nikon modelo FX-35WA.

Debido al tamaño de la microestructura de los aceros TWIP en sus diferentes condiciones, para poder apreciar las maclas fue necesario hacer uso de un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca FEI modelo Nova Nano 200, que se muestra en la Figura 3.11. Además se realizó un análisis microestructural y de microtextura por medio de la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) para las muestras a 0°, con 10% de reducción y para el acero en su condición de recocido con reducciones de 10 y 40%. Este análisis se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido marca Tescan modelo Vega 3 SB el cual cuenta con una cámara de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) marca EDAX modelo Team Pegassus, que se muestra en la Figura 3.12.



Figura 3.11 SEM Fei modelo Nano Nova200.

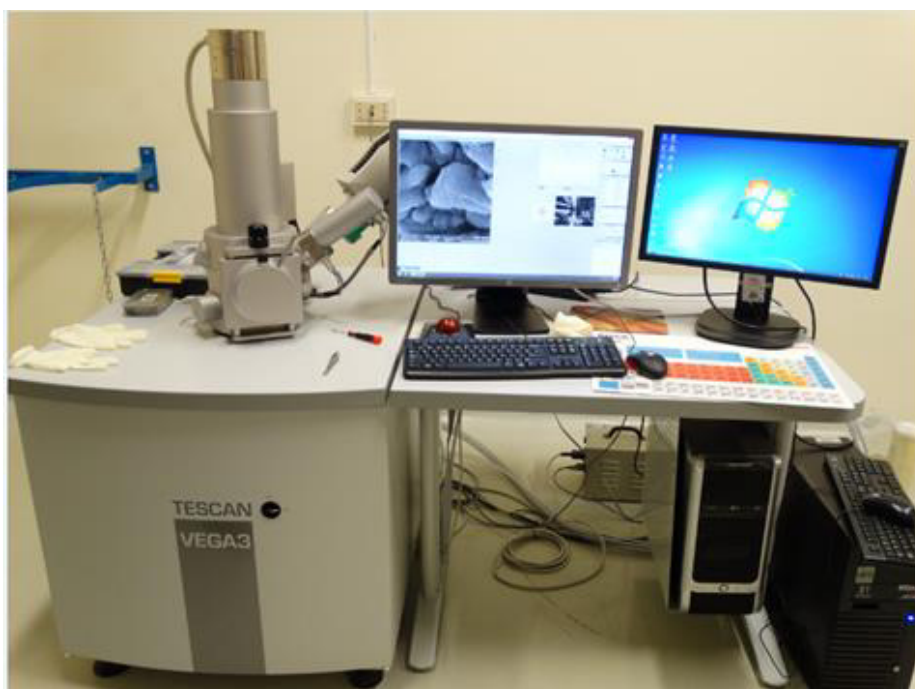


Figura 3.12 SEM Tescan modelo Vega 3 SB.

3.2 Oxidación el Acero TWIP Lamiando en Caliente y Evaluación de sus Propiedades

En esta sección se presenta la preparación de las muestras para someterlas a oxidación, los equipos utilizados y la metodología seguida para el estudio de las propiedades de oxidación a alta temperatura del acero TWIP laminado en caliente.

3.2.1 Oxidación del acero TWIP a diferentes temperaturas

Para los estudios de oxidación del acero TWIP se cortaron muestras de 1 x 1.5 cm (ver Figura 3.13) únicamente en su condición de laminado en caliente para posteriormente ser oxidadas en un horno tipo mufla marca Felisa (Ver Figura 3.14). Las temperaturas para este estudio se seleccionaron en el intervalo comprendido entre 750 y 950 °C, utilizando como atmósfera oxidante aire de laboratorio. Estas condiciones fueron seleccionadas tomando en cuenta que podrían ser similares a las encontradas en las últimas etapas del proceso de laminado en caliente para el acero y previas al proceso de decapado.

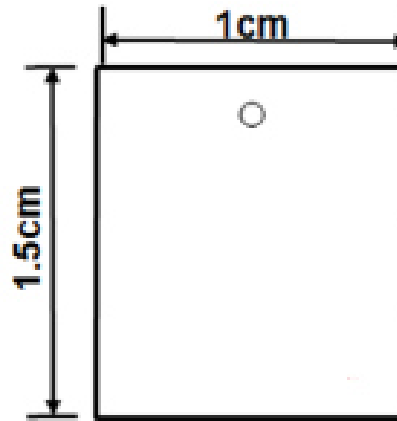


Figura 3.13 Dimensiones de las muestras para oxidación a alta temperatura.



Figura 3.14 Horno tipo mufla marca Felisa.

Previo a los estudios de oxidación, todas las caras de las muestras fueron pulidas hasta el acabado producido con una lija grado 800. Después las muestras fueron oxidadas en la mufla a las temperaturas seleccionadas (750, 850 y 950 °C) por tiempos que variaron de 2 a 10 min, considerando un minuto adicional de precalentamiento. En la Tabla 7 se muestra el diseño de experimentos de las pruebas de oxidación a alta temperatura.

Tabla 7. Diseño de experimentos de oxidación a alta temperatura				
Condición	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Atmosfera	Repetibilidad
Laminado Caliente	750 850 950	2	Aire	1
		4		
		6		
		8		
		10		

3.2.2 Cinética de oxidación en función de la masa

Para determinar las cinéticas de oxidación fue necesario registrar la masa de cada una de las muestras antes y después de la exposición a alta temperatura. Esto se llevó a cabo haciendo uso de una balanza digital con precisión de 0.01 mg. La cinética de oxidación se determinó mediante la Ecuación 3.1.

$$\frac{\Delta m}{A} = \frac{m_f - m_i}{A} \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde m_i y m_f representan los valores de la masa antes y después de la prueba, respectivamente y A es el área promedio de las muestras utilizadas.

Las muestras después del proceso de oxidación presentaron una capa de óxido de tamaño considerable, pero muy frágil, provocando que dicha capa se desprendiera del material base. Para poder mantener el óxido adherido al sustrato para su correspondiente caracterización química y estructural, fue necesario cubrir las muestras con una placa de cobre para favorecer un proceso rápido de disipación

de calor que disminuye el establecimiento de esfuerzos en el óxido y con esto la pérdida o separación total de la capa durante el enfriamiento.

3.2.3 Morfología de los óxidos

Utilizando el microscopio electrónico de barrido mencionado anteriormente (Figura 3.11) las características morfológicas de los óxidos formados en las muestras fueron estudiadas a diferentes voltajes de aceleración y en diferentes modos de observación como lo fueron electrones secundarios y retrodispersados. Es importante comentar que los análisis de espectroscopia de elementos (EDX) fueron realizados cuando se consideró pertinente utilizando el dispositivo con que cuenta el microscopio para estos fines.

El análisis metalográfico de las secciones transversales de los óxidos requirió de una preparación especial de muestras. Las muestras de sección transversal fueron montadas en baquelita, pero se realizó una variante en este proceso, primero se colocó polvo de baquelita, después se coloca la muestra oxidada y recubierta con placa de cobre, posteriormente la muestra se cubre en baquelita, para poder continuar con el proceso regular de montaje de muestras (como se explica en la sección 3.1.3.2). Esto se realizó con la finalidad de generar un esfuerzo de compresión que permita que la capa de óxido permanezca adherida al sustrato al momento de realizar cortes.

Una vez enfriadas, las pastillas de baquelita fueron cortadas por la mitad, la superficie a analizar fue preparada usando únicamente papel abrasivo de SiC #800 y 1200 en la misma dirección desbaste. La etapa final de pulido se realizó con paños

suaves de nylon y usando suspensiones de diamante de 6 y 1 μm hasta lograr el acabado espejo en la superficie de las muestras a analizar.

Las muestras de superficie y de sección transversal fueron recubiertas con oro, mediante un equipo de evaporación iónica, esto es para asegurar la adecuada conducción de los electrones al momento del análisis por medio del microscopio electrónico de barrido, mediante la técnica de electrones retrodispersados y mapeo de elementos mediante rayos-X (EDX).

Para determinar la morfología de las capas formadas de óxidos después de los procesos de oxidación a alta temperatura se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca FEI modelo Nova Nano 200 (Figura 3.11).

El óxido generado en la superficie de las muestras producto de la exposición a alta temperatura fue también caracterizado por medio de microscopia electrónica de transmisión. Para esto muestras de los aceros fueron oxidadas a las tres temperaturas durante 60 minutos. Después el óxido fue retirado de la superficie por medios mecánicos y fue finamente molido por separado en un mortero de ágata. Una vez molido, el polvo de cada condición experimental fue depositado mediante precipitación en rejillas de carbón para posteriormente ser analizadas en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) marca FEI modelo Titan G2 80-300 como se muestra en la Figura 3.15, el objetivo de este análisis fue el de obtener imágenes de la morfología del polvo de óxido e identificar las fases presentes mediante los patrones de difracción de electrones en las condiciones mencionadas. El diseño de experimentos para estas pruebas se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Diseño de experimentos de TEM		
Condición	Temperatura (°C)	Repetibilidad
Polvo	750 850 950	1



Figura 3.15 Microscopio electrónico de transmisión (TEM) marca FEI modelo Titan G2 80-300.

3.2.4 Composición química semicuantitativa de los óxidos

La composición química de los óxidos se determinó con un detector de energías dispersivas de rayos X marca EDAX en un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca FEI modelo Nova Nano 200 (Figura 3.11).

Para realizar el análisis de rayos-X se seleccionó una muestra oxidada por un tiempo de 8 min a las temperaturas de 750, 850 y 950 °C (ver sección 3.2.1), se utilizó el mismo equipo y parámetros mencionados con anterioridad (ver sección 3.1.4.1) con la finalidad de detectar las fases de óxido presentes. Este proceso se llevó a cabo utilizando el programa y la base de datos instalada en el difractómetro el cual contiene la mayor cantidad de las cartas de difracción que sugiere el Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD por sus siglas en inglés)

Debido a que la capa de óxido no permanece adherida al sustrato, como ya se mencionó, las señales obtenidas no fueron suficientemente intensas para realizar una identificación correcta de las fases de óxido presentes.

Se realizó un proceso de oxidación a las mismas temperaturas, pero con un tiempo de exposición de 1 hora, el óxido desprendido de cada condición fue recolectado y molido en un mortero de ágata por separado, posteriormente se realizó una prueba de difracción de rayos-X a la muestra metálica y al polvo de óxido para las 3 temperaturas, con los parámetros ya mencionados. En la Tabla 9 se muestra el diseño de experimentos de rayos-X para las muestras oxidadas.

Tabla 9. Diseño de experimentos de rayos-X para muestras oxidadas		
Condición	Temperatura (°C)	Repetibilidad
Metal	750	1
	850	
Polvo	950	

3.2.5 Análisis cristalográfico de los óxidos

La estructura cristalina de los óxidos se determinó mediante difracción de electrones de área selecta (SAED) utilizando un microscopio electrónico de transmisión (TEM) marca FEI modelo Titan G2 80-300 (Figura 3.15).

3.3 Corrosión en Ambiente Marino del Acero TWIP Laminado en Caliente, Laminado en Frío y Recocido y Evaluación de sus Propiedades

3.3.1 Polarización lineal

Con el objetivo de determinar la resistencia a la corrosión del acero TWIP en ambiente marino, el acero en su condición de laminado en caliente y con los diferentes grados de reducción en frío de 10, 25, 40 (dirección 0 y 90°) y 48% (solo 0°), además estas mismas condiciones con tratamiento de recocido, las muestras se pulieron con papel de SiC hasta #800 y fueron sometidas a un proceso de corrosión electroquímica, en una solución de 3.5% NaCl, mediante una fuente de poder (potenciostato), que se muestra en la Figura 3.16, con la cual se armó una celda electroquímica con la muestra de acero TWIP (electrodo de trabajo), un electrodo de calomel (electrodo de referencia) y un electrodo de grafito (electrodo auxiliar), que se muestra en la Figura 3.17. Los ensayos de corrosión fueron realizados después de estabilizar el potencial de circuito abierto. En la Tabla 10 se muestra el diseño de experimentos para las pruebas de corrosión electroquímica.

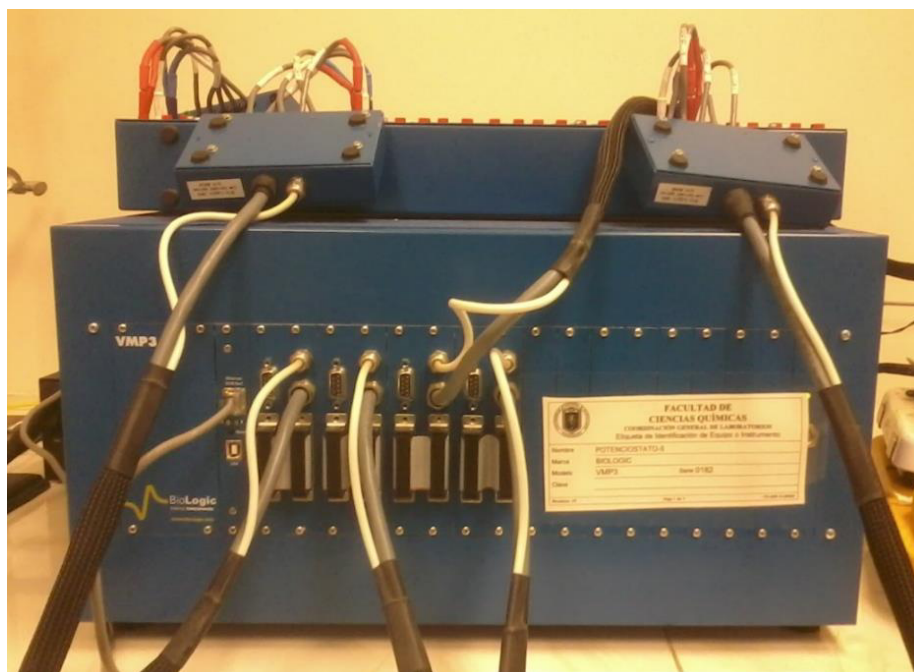


Figura 3.16 Fuente de poder (potenciostato).

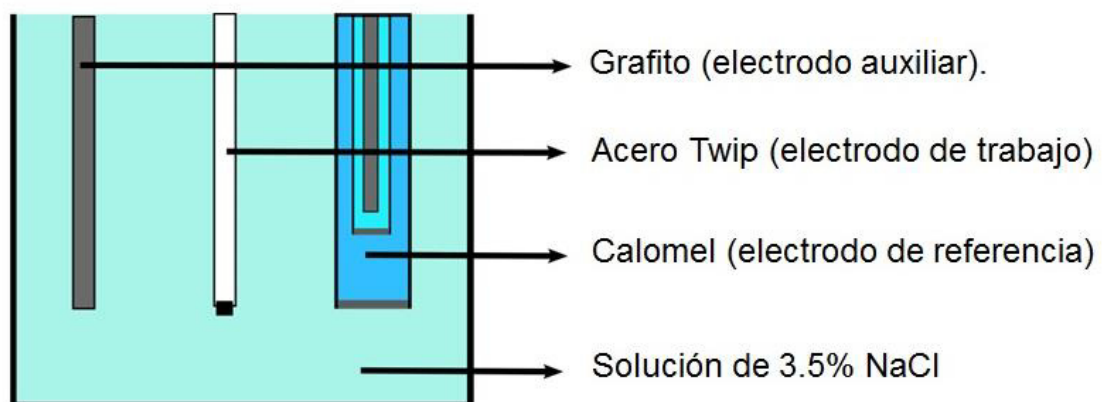


Figura 3.17 Celda electroquímica.

Tabla 10. Diseño de experimentos de corrosión electroquímica				
Condición	Reducción (%)	Ángulo (°)	Tratamiento Térmico	Repetibilidad
Laminado Caliente	-	0	- Recocido	1
Laminado Frio	10	0-90	- Recocido	1
	25	0-90		
	40	0-90		
	48	0		

3.3.2 Velocidad de corrosión

La velocidad de corrosión se calculó utilizando la ecuación 2.15.

$$CR = \frac{0.13i_{corr}E_w}{\rho}$$

Ec 2.15

donde CR es la velocidad de corrosión, i_{corr} es la densidad de corriente, E_w es el peso equivalente de material y ρ la densidad del material.

3.3.3 Morfología del acero TWIP sometido a corrosión por ambiente marino

Las muestras en sus diferentes condiciones fueron analizadas mediante un miniSEM Jeol modelo JCM-6000, para obtener imágenes de la morfología de los productos de corrosión formados en un ambiente marino, como se muestra en la Figura 3.18. En este estudio se siguió el mismo diseño de experimentos mencionado en la Tabla 10.

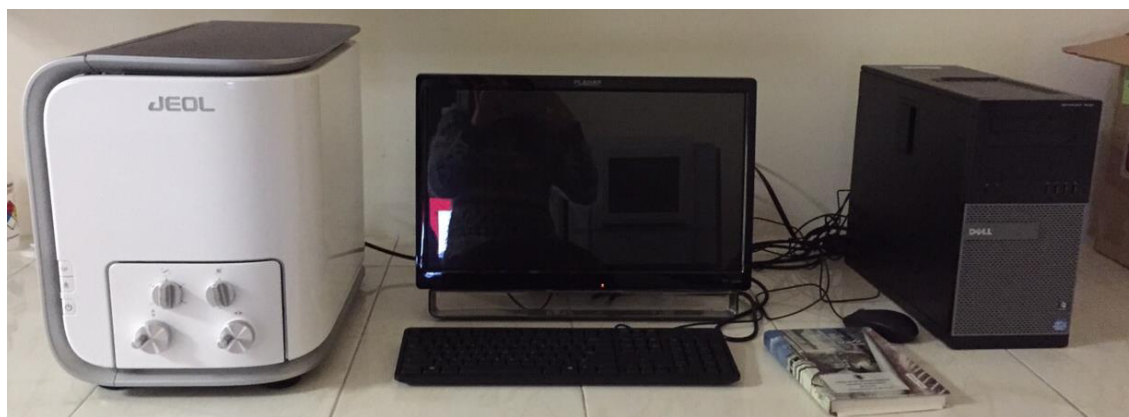


Figura 3.18 MiniSEM Jeol modelo JCM-6000.

3.4 Decapado del Acero TWIP Lamiando en Caliente y Oxidado a Alta Temperatura y Evaluación de sus Propiedades

En este apartado se muestra el proceso de remoción de óxido, los equipos empleados y metodología seguida para el estudio del proceso de decapado y la calidad superficial obtenida en muestras del acero TWIP laminado en caliente.

3.4.1 Decapado del acero TWIP después de oxidación a alta temperatura y determinación de la cinética de decapado por gravimetría

Para determinar las cinticas de decapado del acero TWIP se cortaron muestras de 1 x 1.5 cm (ver Figura 3.13) únicamente en su condición de laminado en caliente, para ser oxidadas en un horno tipo mufla marca Felisa (Ver Figura 3.14) a temperaturas de 750, 850 y 950 °C, por un tiempo de 10 min, en una atmosfera de aire.

Posteriormente las muestras oxidadas fueron sumergidas en una solución compuesta por 10% de ácido clorhídrico y 0.002% de inhibidor, calentada mediante una plancha con sistema de agitación magnética a una temperatura de 80 °C, la cinética de decapado fue medida de manera similar a la cinética de oxidación (ver seccione 3.2.2) en ciclos de 10 seg hasta alcanzar un tiempo total de 5 min de decapado. El diseño de experimentos para la cinética de capado se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11. Diseño de experimentos cinética de decapado			
Condición	Temperatura (°C)	Decapado (min)	Repetibilidad
Laminado Caliente	750 850 950	5	1

3.4.2 Morfología superficial del acero TWIP decapado por microscopia óptica

Se obtuvieron imágenes de las muestras en las condiciones de 750, 850 y 950 °C durante 10 min, después de 5 min en el baño de decapado (como se explica en la sección anterior) mediante un microscopio óptico marca Nikon modelo FX-35WA (ver Figura 3.10). Esto se realizó con el objetivo de analizar la morfología y calidad superficial del acero después de un proceso de oxidación y ser sumergido en el baño de decapado.

3.4.3 Topografía del acero decapado mediante microscopia confocal

Con la finalidad de ampliar el estudio de la calidad superficial después del proceso de decapado se estudió la evolución de los perfiles de rugosidad de las muestras en un microscopio confocal Zeiss modelo L5M 700, que se muestra en la Figura 3.19



Figura 3.19 Microscopio confocal Zeiss modelo L5M 700.

Se evaluaron muestras oxidadas a 750, 850 y 950 °C por un tiempo de 10 min, en una atmosfera de aire, sometidas a un proceso de decapado en tiempos de 1, 3 y 5 min. El diseño de experimentos se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12. Diseño de experimentos de microscopía confocal			
Condición	Temperatura (°C)	Decapado (min)	Repetibilidad
Laminado Caliente	750	1	1
	850	3	
	950	5	

Para determinar el perfil de rugosidad en cada condición de decapado se analizaron 5 puntos por muestra como se indica en la Figura 3.20.

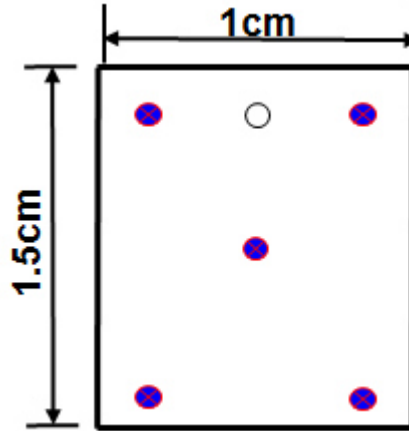


Figura 3.20 Muestra de microscopio confocal.

3.5 Galvanizado del Acero TWIP Lamiando en Frío y Evaluación de sus Propiedades

3.5.1 Galvanizado del acero TWIP sometido a laminación en frío

En el proceso de galvanizado del acero TWIP en su condición de laminado en caliente y con reducción en frío del 40% (dirección 0°), se cortaron muestras de acero de 1 x 1.5 cm (ver Figura 3.13) las cuales fueron pulidas con papel de SiC hasta #800, se utilizó zinc de 99% de pureza, el Zn se colocó en un crisol dentro de un horno tipo mufla (ver Figura 3.14) a la temperatura de 450 °C hasta su fusión, el crisol fue extraído del horno y posteriormente el acero TWIP fue recubierto de zinc por el método de inmersión en caliente por un tiempo de 10 seg.

En la Tabla 13 se muestra el diseño de experimentos para las muestras galvanizadas.

Tabla 13. Diseño de experimentos de galvanizado				
Condición	Reducción (%)	Ángulo (°)	Tratamiento Térmico	Repetibilidad
Laminado Caliente	-	0	-	1
Laminado en frío	40	0	-	1

3.5.2 Morfología del galvanizado por microscopía electrónica de barrido

Se analizó mediante el microscopio electrónico de barrido mencionado anteriormente (Ver Figura 3.11) la sección transversal del acero TWIP galvanizado, para este estudio se siguió el mismo diseño de experimentos utilizado en la Tabla 13.

Las muestras de sección transversal fueron montadas en baquelita con el proceso regular de montaje, después la superficie a analizar fue preparada hasta que un acabado espejo fue conseguido (como se explica en la sección 3.1.3.2), finalmente las muestras se recubrieron con oro.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En algún lugar, alguna cosa increíble aguarda a ser descubierta.

Carl Sagan

4.1 Propiedades Mecánicas y Evolución Microestructural del acero TWIP

4.1.1 Composición química del acero TWIP lamiado en caliente

En la Tabla 14 se muestra la composición química del acero TWIP utilizado en esta investigación, donde dicho material contiene 17.7% Mn, el cual se encuentra dentro del rango nominal para este tipo de aceros [69].

Tabla 14. Composición química del acero TWIP (% Peso)						
Fe	C	Mn	Al	Ni	Si	P
Balance	0.4	17.7	1.88	0.53	0.22	0.025

4.1.2 Propiedades mecánicas del acero TWIP laminado en caliente, laminado en frío y con tratamiento de recocido

4.1.2.1 Ensayos de tensión

Las curvas esfuerzo verdadero contra deformación verdadera de los ensayos de tensión realizados a las probetas cortadas a 0° respecto a la dirección de laminación del acero TWIP en su condición de laminado en caliente a velocidades de cabezal de 5, 50 y 500 mm/min, se presentan en la Figura 4.1.

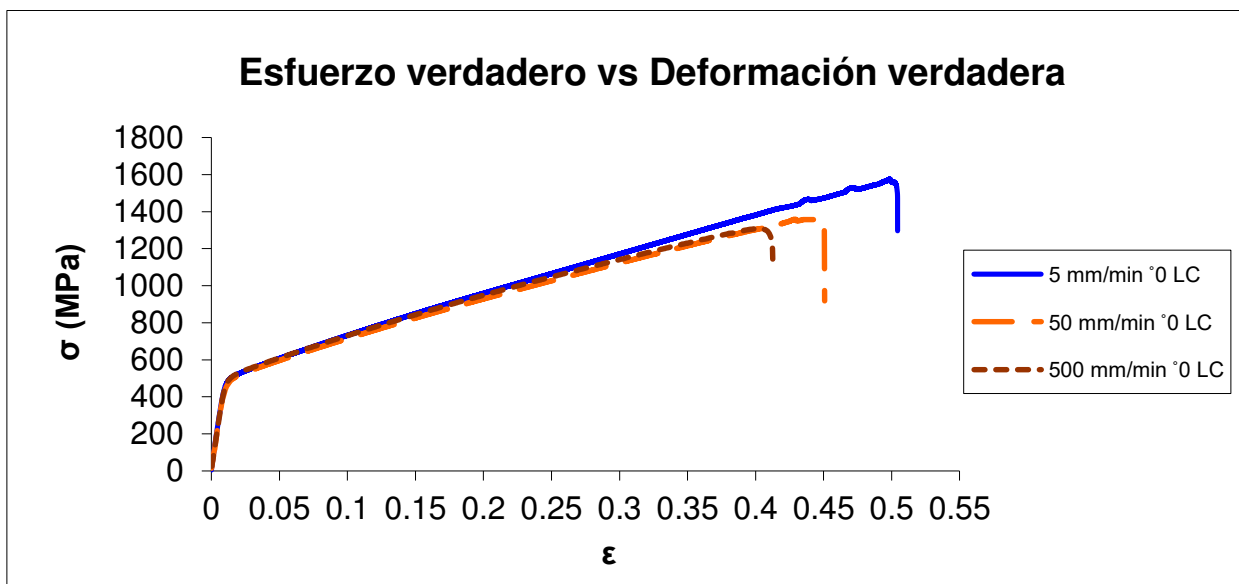


Figura 4.1 Curvas esfuerzo verdadero contra deformación verdadera del acero TWIP laminado en caliente.

En el ensayo de tensión a velocidad de cabezal de 5 mm/min se obtuvo un esfuerzo máximo de 1559 MPa a una deformación de 0.5, para la velocidad de 50 mm/min el esfuerzo máximo corresponde a 1135 MPa con una deformación de

0.45 y por ultimo para la condición de velocidad de 500 mm/min el acero TWIP presenta un esfuerzo máximo de 1308 MPa con deformación de 0.41. El acero TWIP no presenta una diferencia notable en sus propiedades mecánicas con forme se incrementa la velocidad de deformación, por lo tanto, este tipo de acero no se considera sensible a la velocidad de deformación. El resto de las propiedades mecánicas obtenidas de los ensayos de estos aceros se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Propiedades mecánicas del acero TWIP laminado en caliente								
Velocidad (mm/min)	Ángulo (°)	σ_y (MPa)	σ_{max} (MPa)	σ_u (MPa)	n	K (MPa)	Elongación (%)	Reducción de Área (%)
5	0	482	1559	1297	0.39	1900	48	33
50	0	469	1358	918	0.35	1710	46	33
500	0	485	1308	1123	0.32	1633	41	36

Las curvas esfuerzo verdadero contra deformación verdadera de los ensayos de tensión a velocidad de cabezal de 5 mm/min realizados a probetas cortadas a 0° y 90° (respecto a su laminación) del acero TWIP en su condición de laminado en frío con deformaciones correspondientes al 10, 25 y 40%, se muestran en la Figura 4.2.

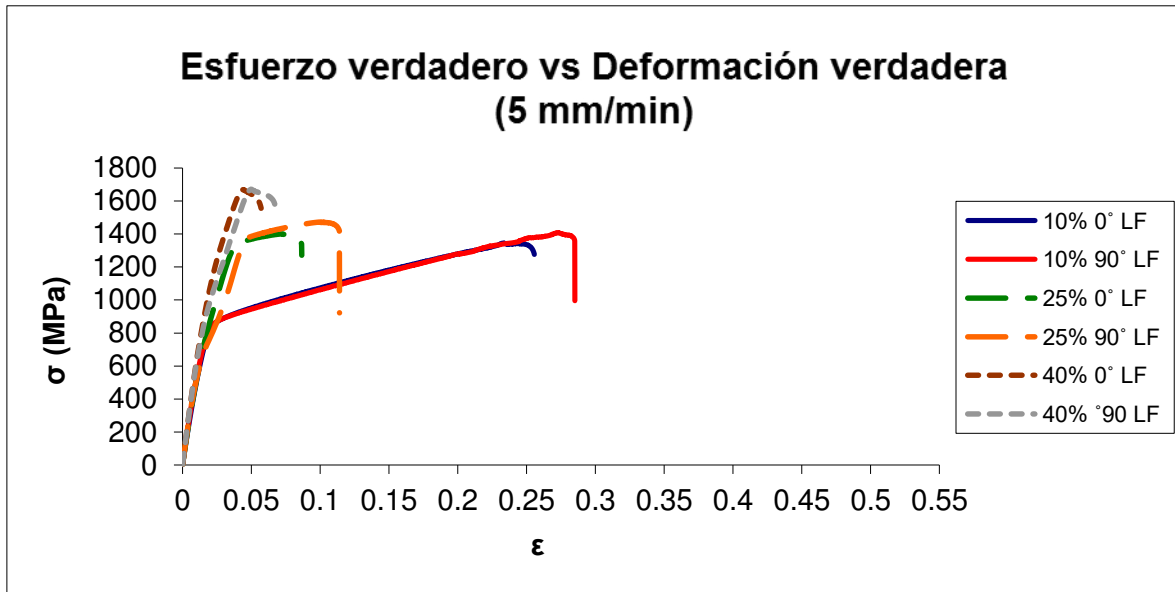


Figura 4.2 Curvas esfuerzo verdadero contra deformación verdadera del acero TWIP laminado en frío.

El acero TWIP laminado en frío con reducción del 10% con dirección de 0° obtuvo un esfuerzo máximo de 1344 Mpa con una deformación de 0.23 y para la de 90° el esfuerzo correspondiente es de 1408 MPa con 0.28 de deformación.

Las probetas con reducción de 25%, en el caso de la dirección de 0° presenta un esfuerzo de 1401 MPa con deformación de 0.07 y a 90° corresponde un esfuerzo de 1471 MPa a 0.11 de deformación.

La condición del 40% de reducción en frío se muestra para 0° un esfuerzo de 1669 con deformación de 0.05 y para la dirección de 90° el esfuerzo máximo obtenido es de 1670 MPa a la deformación de 0.06.

El resto de las propiedades mecánicas obtenidas del acero TWIP con los diferentes porcentajes de reducción en frío son presentadas en la Tabla 16.

Tabla 16. Propiedades mecánicas del acero TWIP laminado en frío								
Reducción (%)	Ángulo (°)	σ_y (MPa)	σ_{max} (MPa)	σ_u (MPa)	n	K (MPa)	Elongación (%)	Reducción de Área (%)
10	0	792	1344	1276	0.20	1739	25	34
10	90	701	1408	996	0.21	1788	30	33
25	0	800	1401	1271	0.25	2855	5	17
25	90	661	1471	922	0.24	2696	8	17
40	0	939	1669	1556	0.39	5804	2	4
40	90	883	1670	1577	0.40	5614	3	10

Los aceros TWIP laminados en frío mostraron un incremento considerable de sus propiedades mecánicas en comparación con los esfuerzos obtenidos en este mismo acero pero laminado en caliente.

Además, conforme se incrementa el grado de reducción en frío se observa que, los valores de esfuerzo máximo así como el exponente de endurecimiento por deformación n (el cual es una medida del aumento de la dureza y la resistencia causada por la deformación plástica) se incrementan. Es importante mencionar que también se incrementan los valores del coeficiente de consolidación K , el cual es relaciona la resistencia del material como función de la formación de maclas. Estas maclas actúan como límites de grano anclando las dislocaciones y aumentando los valores de esfuerzo [70].

El porcentaje de elongación y el porcentaje de reducción de área de la probeta disminuyen con forme aumenta el grado de reducción en frío. Estas relaciones son mostradas en las Figuras 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6.

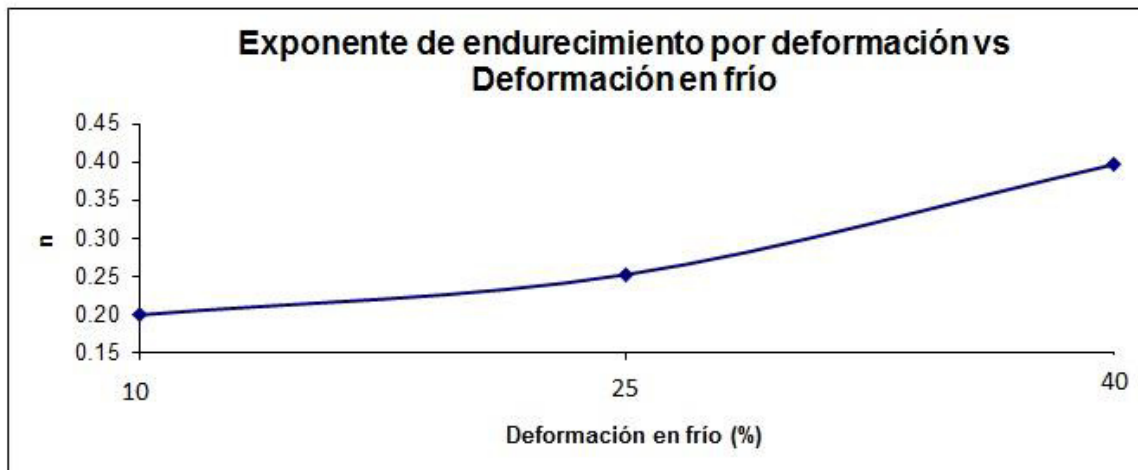


Figura 4.3 Exponente de endurecimiento por deformación contra deformación en frío.

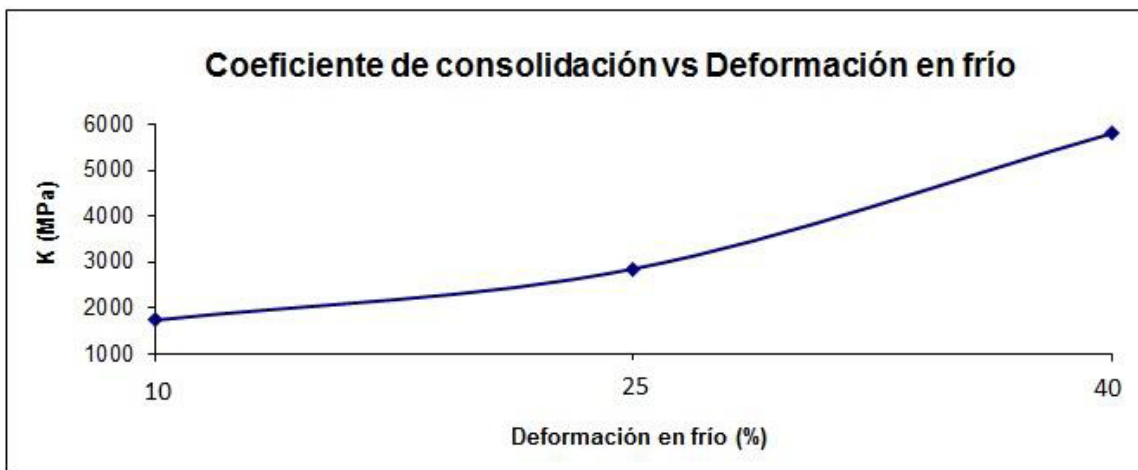


Figura 4.4 Coeficiente de consolidación contra deformación en frío.

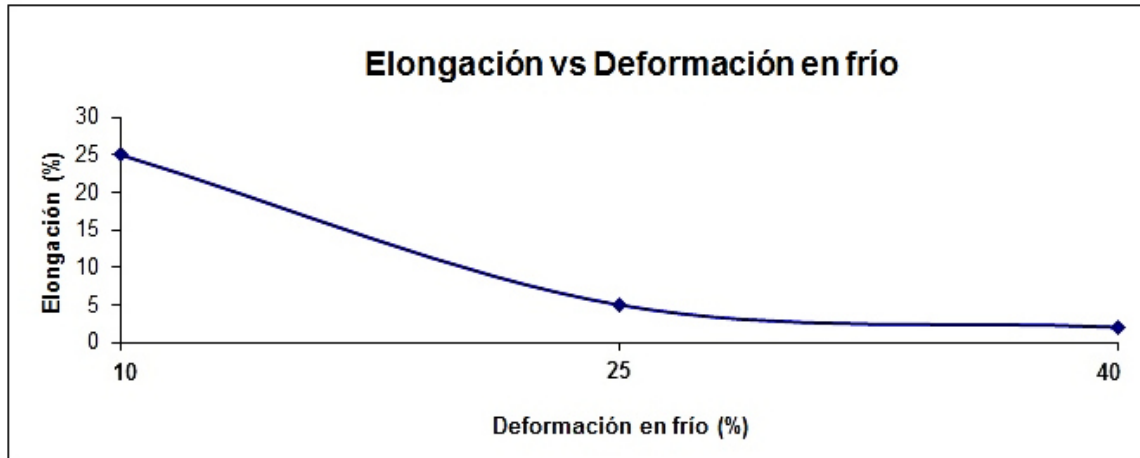


Figura 4.5 Elongación contra grado de deformación en frío.

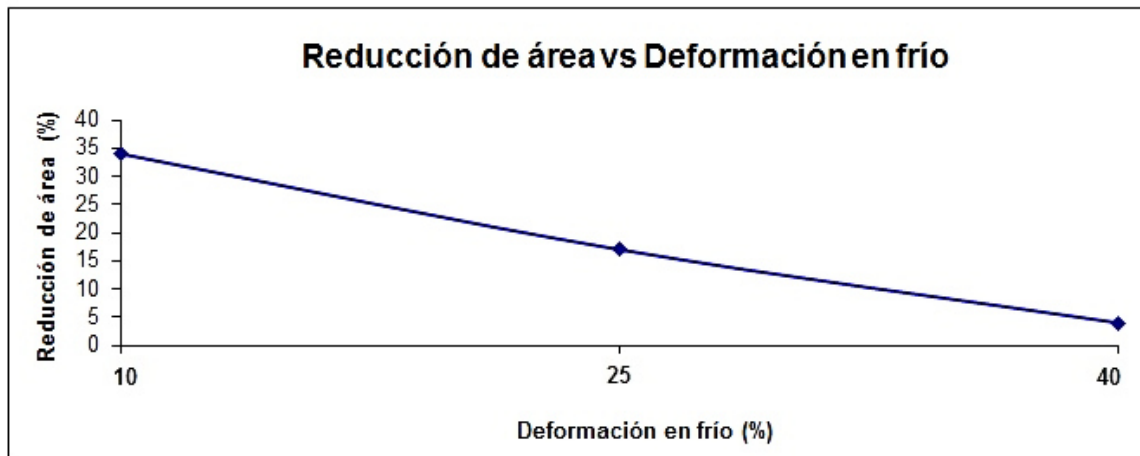


Figura 4.6 Reducción de área contra grado de deformación en frío.

Shen y colaboradores [17] en su investigación utilizaron un acero TWIP con 30% de Mn, el cual fue laminado en frío produciendo deformaciones del 10 al 70%, posteriormente realizó ensayos de tensión en los cuales, se observa un incremento en las propiedades mecánicas del acero con forme se aumenta el porcentaje de reducción en frío, a su vez el valor de la deformación disminuye.

Los resultados obtenidos en dicha investigación, muestran un comportamiento similar a los obtenidos en los ensayos de tensión realizados en el presente trabajo. En la Figura 4.7 se muestran las curvas esfuerzo verdadero contra deformación verdadera de Shen [17] y las obtenidas en esta investigación.

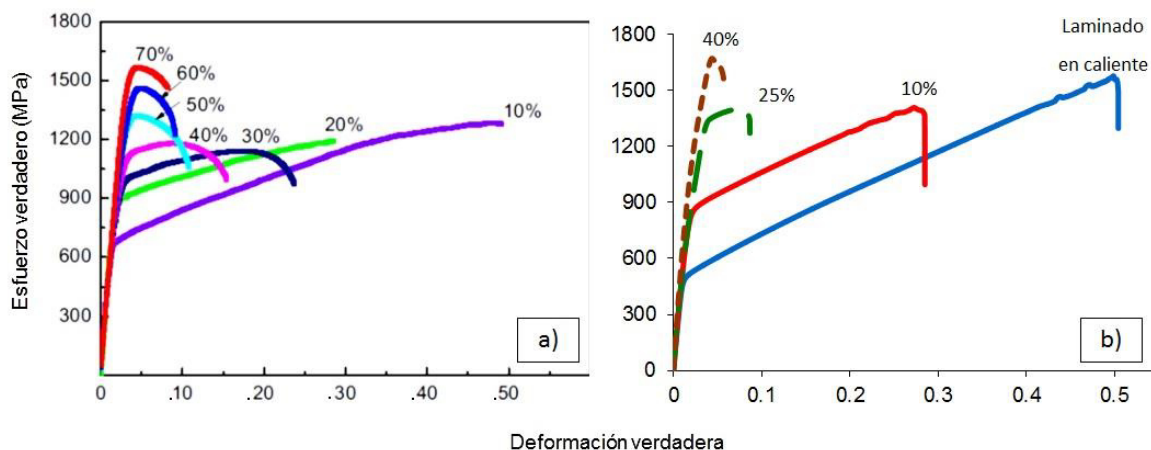


Figura 4.7 Curvas esfuerzo verdadero contra deformación verdadera a) Shen [17] y b) la presente investigación.

La diferencia que se presenta en relación del esfuerzo obtenido respecto al grado de deformación, en los resultados del trabajo del Shen [17], en comparación con los encontrados en la presente investigación, se pueden atribuir a la composición química del acero TWIP estudiado, con contenido de 30% y 17.7% de Mn respectivamente.

Las curvas completas esfuerzo verdadero vs. deformación verdadera del acero TWIP laminado en caliente, obtenidas de los ensayos de tensión realizados a las velocidades de 5, 50 y 500 mm/seg se muestran en el Apéndice A.

4.1.2.2 Dureza Vickers

Los valores de microdureza obtenidos de los ensayos realizados al acero TWIP en su condición de laminado en caliente y con las distintas etapas de reducción en frío (10, 25, 40 y 48%) antes y después de un tratamiento de recocido, se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17. Dureza acero TWIP en condición de laminado			
Reducción (%)	Ángulo (°)	Dureza (HV)	Dureza (HV) Recocido
Laminado Caliente	-	275	226
10	0	404	222
10	90	379	228
25	0	532	273
25	90	508	227
40	0	587	314
40	90	602	230
48	0	594	227

Adicionalmente, en las Figuras 4.8 y 4.9 se muestra el perfil de dureza del acero TWIP antes y después de su proceso de recocido, a 0° y 90° respecto a la dirección de laminación respectivamente.

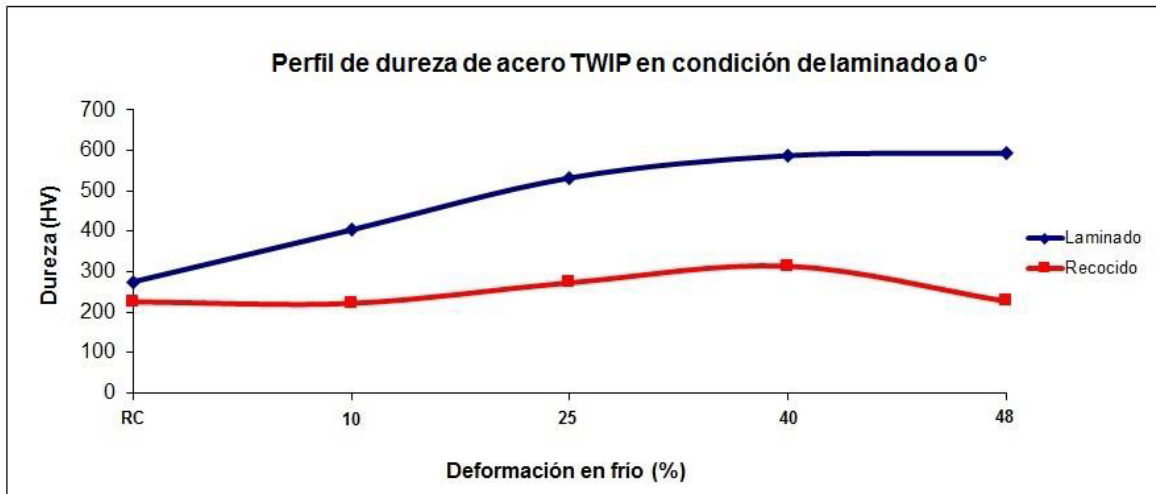


Figura 4.8 Perfil de dureza del acero TWIP en condición de laminado a 0°.

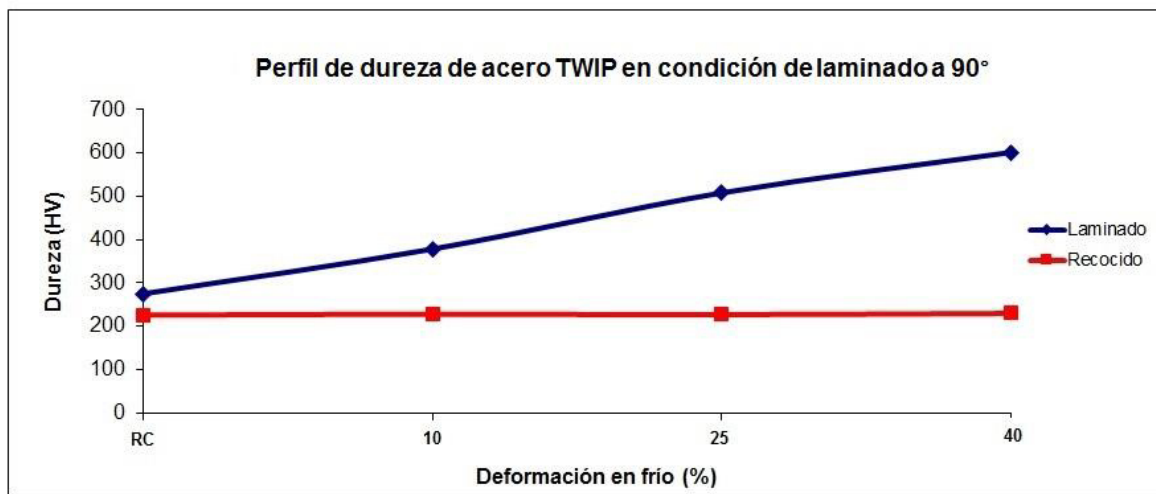


Figura 4.9 Perfil de dureza del acero TWIP en condición de laminado a 90°.

El acero TWIP en su condición de laminado en caliente presenta una microdureza de 275 HV, la cual se incrementa conforme aumenta el grado de reducción en frío. Después del recocido a 850 °C durante 90 min, la microdureza del acero disminuye, mostrando una tendencia constante de su valor, debido a la

recristalización de la microestructura del material como resultado del tratamiento térmico.

En la Tabla 18 se muestran los valores de dureza obtenidos de las probetas de tensión ensayadas a las velocidades de cabezal de 5, 50 y 500 mm/min, cortadas a 0° respecto a la dirección de laminación del acero TWIP.

Tabla 18. Dureza acero TWIP en condición de tensión	
Velocidad (mm/min)	Dureza (HV)
5	507
50	505
500	559

En la Figura 4.10 se muestra el perfil de dureza del acero TWIP ensayado a tensión a diferentes velocidades de cabezal a 0°.

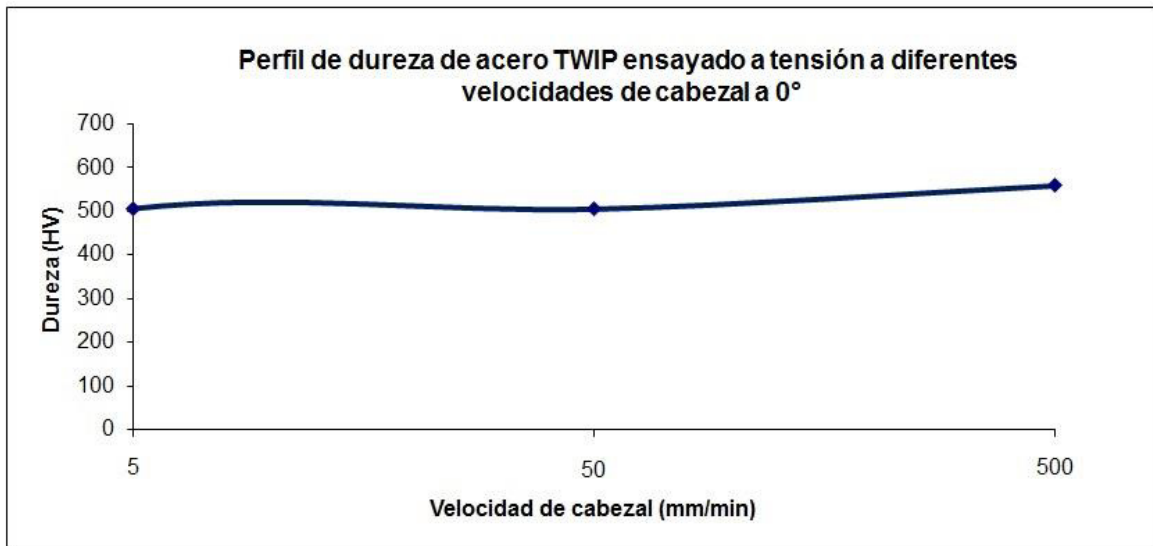


Figura 4.10 Perfil de dureza de acero TWIP ensayado a tensión a diferentes velocidades de cabezal a 0°.

De la Figura 4.10 se puede observar que el acero TWIP no presenta un incremento en sus valores de microdureza al aumentar la velocidad de deformación en la prueba de tensión. Este comportamiento es análogo al comportamiento observado en los ensayos mecánicos a tensión donde se observó que los aceros muestran sensibilidad negativa a la velocidad de deformación (sección 4.1.2.1)

Siguiendo con el análisis de los valores de dureza, en la Tabla 19 se muestran los valores de dureza obtenidos de las probetas de tensión ensayadas a las velocidades de cabezal de 5 mm/min, con deformaciones en frío del 10, 25 y 40%, cortadas a 0° y 90° respecto a la dirección de laminación del acero.

Tabla 19. Dureza acero TWIP ensayado a tensión con diferentes porcentajes de reducción en frío		
Reducción (%)	Dureza (HV)	
	0°	90°
10	511	547
25	532	526
40	570	559

En la Figura 4.11 se muestra el perfil de dureza del acero TWIP ensayado a tensión con diferentes porcentajes de reducción en frío.

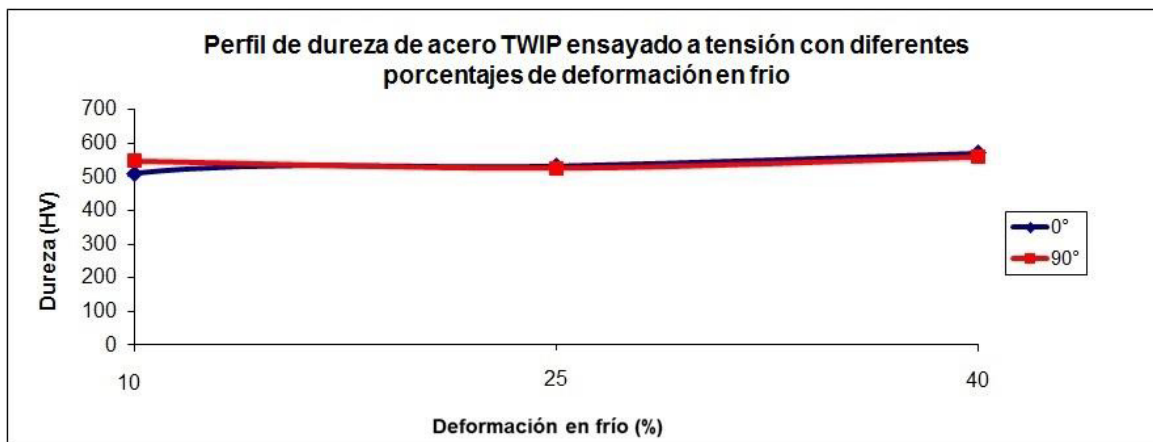


Figura 4.11 Perfil de dureza del acero TWIP ensayado a tensión con diferentes porcentajes de reducción en frío.

De la Figura 4.11 se observa que el acero TWIP presenta un comportamiento similar en el valor de la dureza, entre las muestras cortadas a 0° y 90°, respecto a la dirección de laminación original, para cada uno de los grados de reducción en frío (10, 25 y 40% de reducción), después haber sido ensayadas a tensión.

Además, si los valores de dureza de las muestras laminadas en frío, con deformaciones del 10, 25 y 40%, después de la prueba de tensión (Figura 4.11), son comparados con los resultados obtenidos para las muestras con los mismos grados de reducción en frío, sin haber sido sometidas a tensión (ver Figura 4.8), únicamente se presenta un incremento en la dureza para la condición de 10% de reducción, mostrando valores de 404 HV y 511 HV, antes y después del ensayo de tensión respectivamente.

4.1.3 Análisis cristalográfico del acero TWIP lamiando en caliente, lamiando en frío y recocido

4.1.3.1 Difracción de rayos-X

En la Figura 4.12 se muestran los difractogramas del acero TWIP en su condición de laminado en caliente y con diferentes grados de reducción en frío, a 0° y 90° con respecto a la dirección de laminación (ver sección 3.1.1).

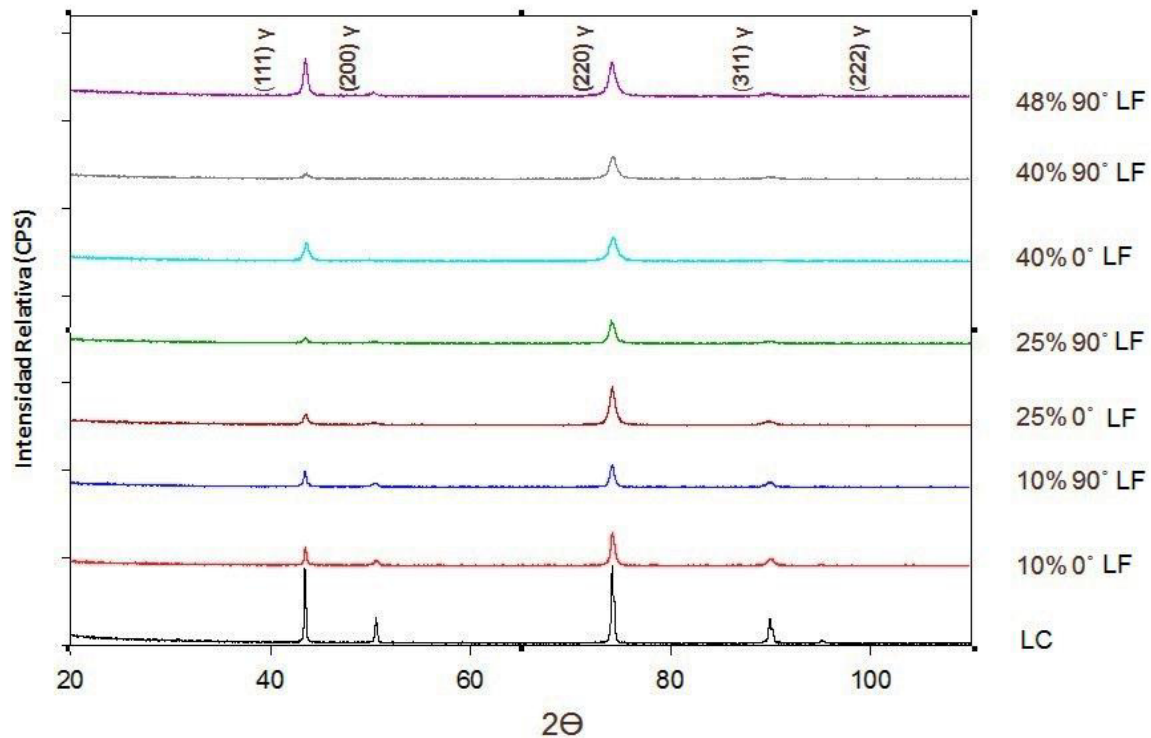


Figura 4.12 Difractogramas del acero TWIP en su condición de laminado en caliente y con diferentes grados de reducción en frío.

Los planos que típicamente se presentan en el difractograma de rayos-X de un acero TWIP, son los $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$, $\{311\}$ y $\{222\}$, todos correspondientes a la fase austenita [71]. En la Figura 4.12 se observa que conforme se incrementa el grado de reducción en frío se presenta la disminución de la intensidad de la señal en los planos $\{200\}$, $\{311\}$ y $\{222\}$ y se muestra el incremento en el ancho de las reflexiones de los planos $\{111\}$ y $\{220\}$.

Dini y colaboradores [8] realizaron un análisis de rayos-X en un acero TWIP con 36% de Mn, en su condición de homogenizado y con una reducción en frío del 97%, en la Figura 4.13 se muestran los difractogramas obtenidos para dicho acero, en los cuales se presenta un acomodo de orientación preferencial en los planos

{111} y {220}, un comportamiento similar a lo obtenido en la presente investigación. Lo que indica una rotación de los granos hacia direcciones más compactas conforme se incrementa el la reducción.

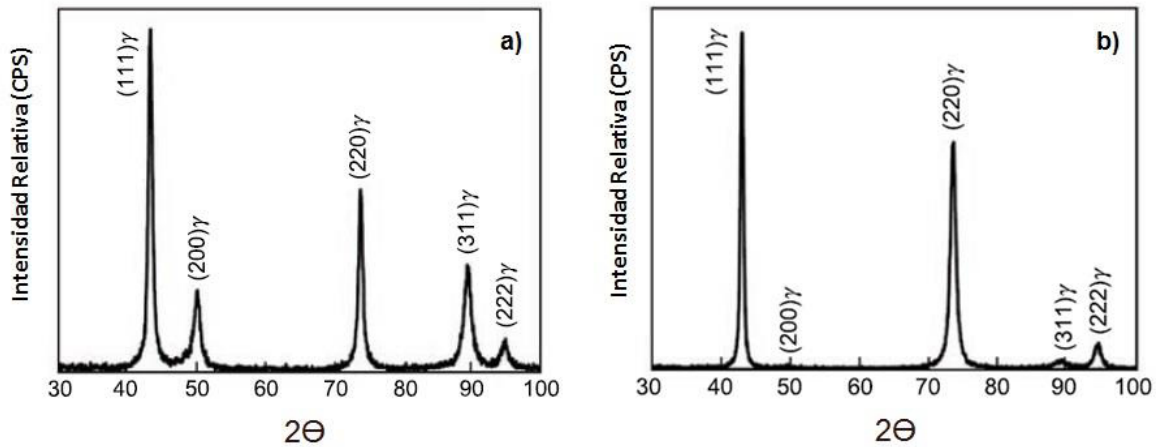


Figura 4.13 Difractograma de acero TWIP 36% Mn en su condición de a) homogenizado y b) 97% de reducción [8].

En la Figura 4.14 se muestran los difractogramas del acero TWIP en su condición de laminado en caliente y con diferentes grados de reducción en frío, a 0° y 90° respecto a la dirección de laminación, después del tratamiento térmico de recocido (ver sección 3.1.1).

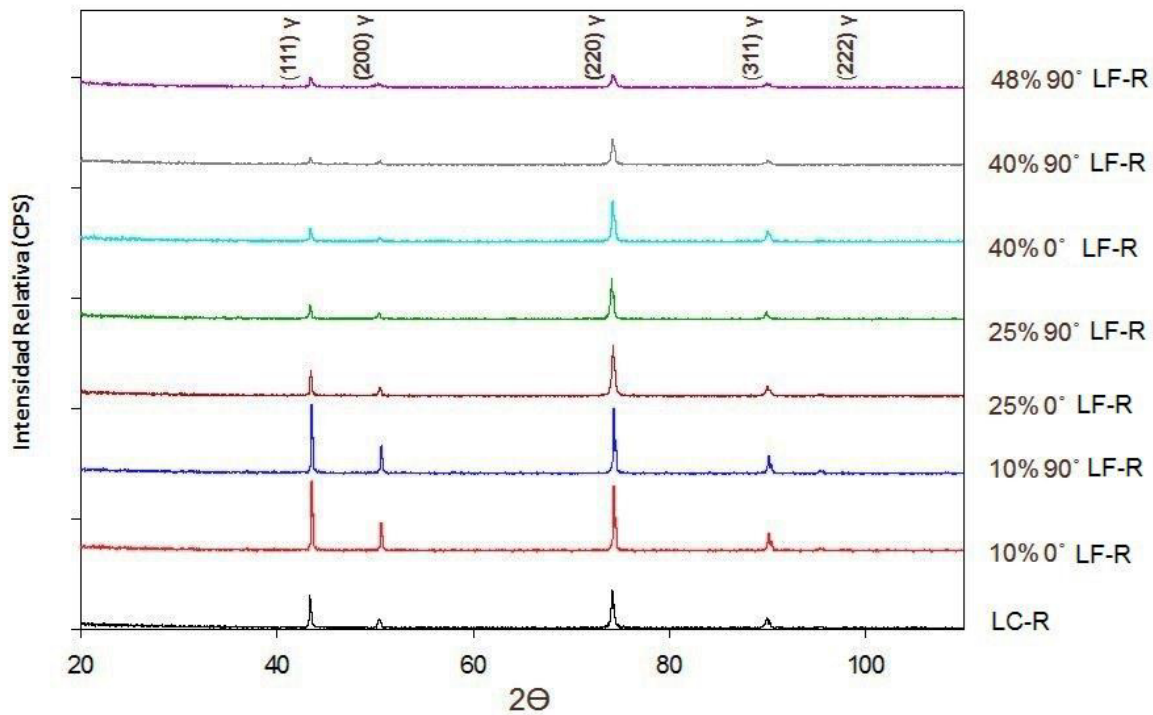


Figura 4.14 Difractogramas del acero TWIP en su condición de laminado en caliente y con diferentes grados de reducción en frío después de recocido.

En la Figura 4.14 se muestra un incremento en la intensidad de los planos {111} y {220} después del tratamiento de recocido. Karkeh y colaboradores [21] realizaron estudios de difracción de rayos-X en un acero TWIP con 30% de Mn, en condición de homogenizado y con reducción del 85% en frío después de recocido. En la Figura 4.15 se muestran los difractogramas de este acero, donde se presenta el crecimiento en los planos {111} y {220}, de la misma manera que en esta investigación. Lo que implica que el material recristalizado presenta una tendencia a alinearse en planos compactos.

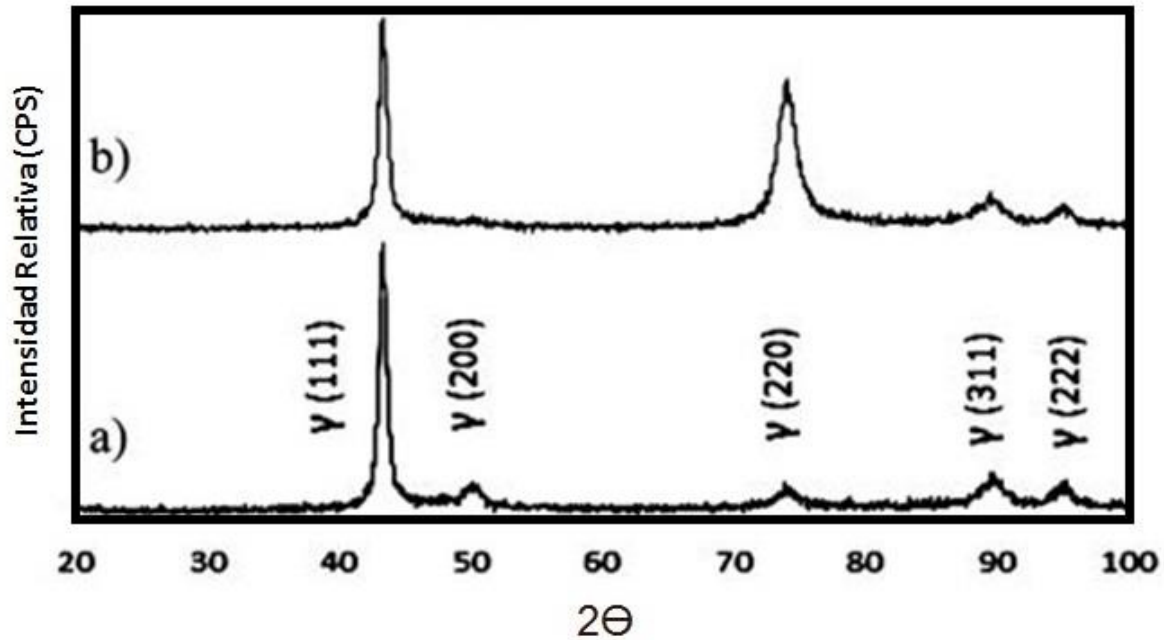


Figura 4.15 Difractograma de acero TWIP 30% Mn en su condición de a) homogenizado y b) 85% de reducción después de recocido [21].

4.1.3.2 Análisis microestructural por difracción de electrones retrodispersados

En la Figura 4.16 se muestran las metalografías del acero TWIP en su condición de laminado en caliente y con diferentes grados de reducción en frío, a 0° y 90° respecto a la dirección de laminación, después de un proceso de recocido (ver sección 3.1.1).

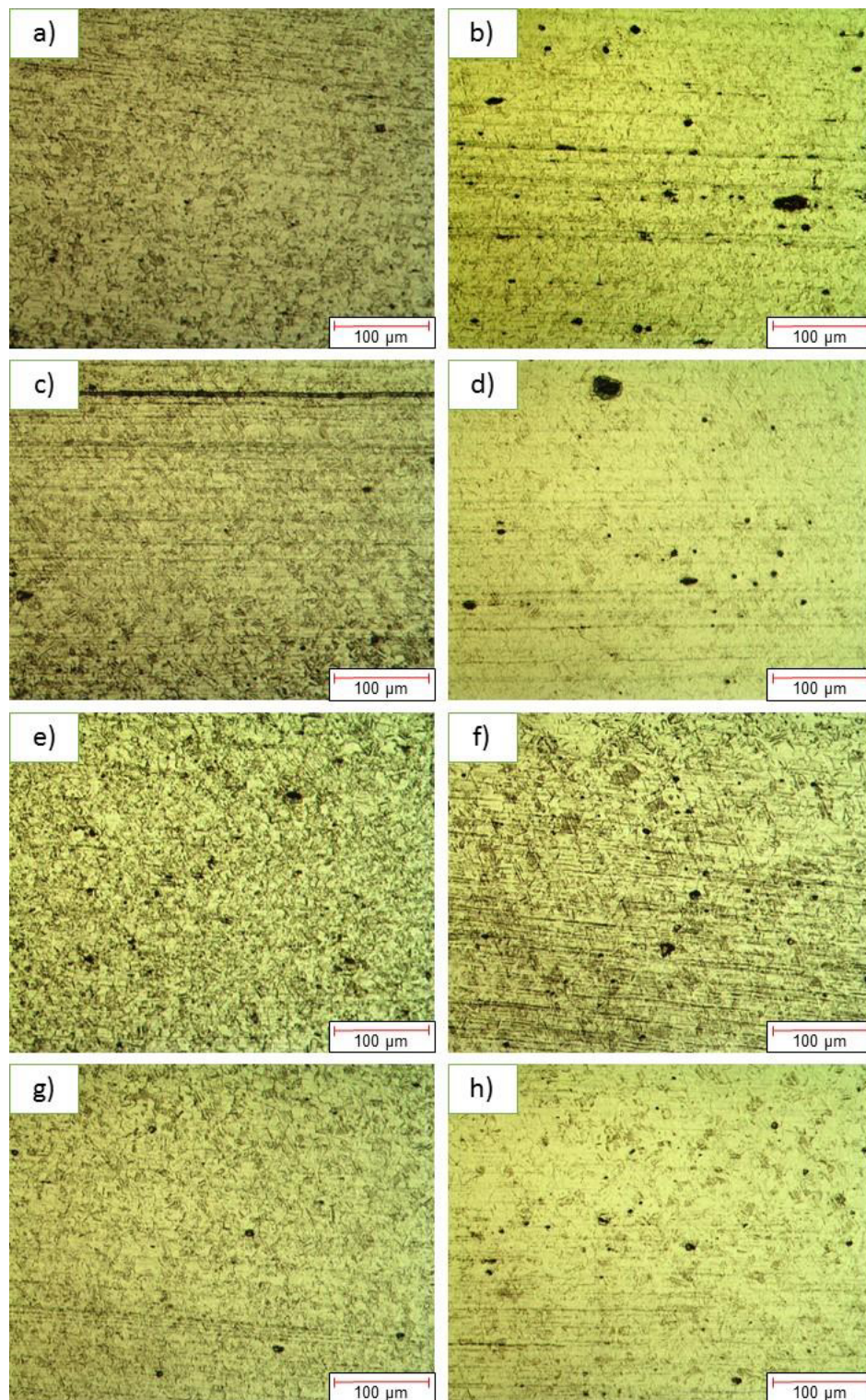


Figura 4.16 Metalografía acero TWIP en su condición de a) laminado en caliente, b) 10% reducción 0°, c) 25% reducción 0°, d) 40% reducción 0°, e) 48% reducción 0°, f) 10% reducción 90°, g) 25% reducción 90° y h) 40% reducción 90°.

Karkeh y colaboradores [21] realizaron un estudio metalográfico de un acero TWIP con 30% de Mn, revelando la microestructura usando Nital 2%, después de un tratamiento de recocido a las temperaturas de 800, 850 y 900 °C.

En la Figura 4.17 se muestra una comparación entre las imágenes obtenidas en la investigación realizada por Karkeh [21] y una obtenida en la presente investigación.

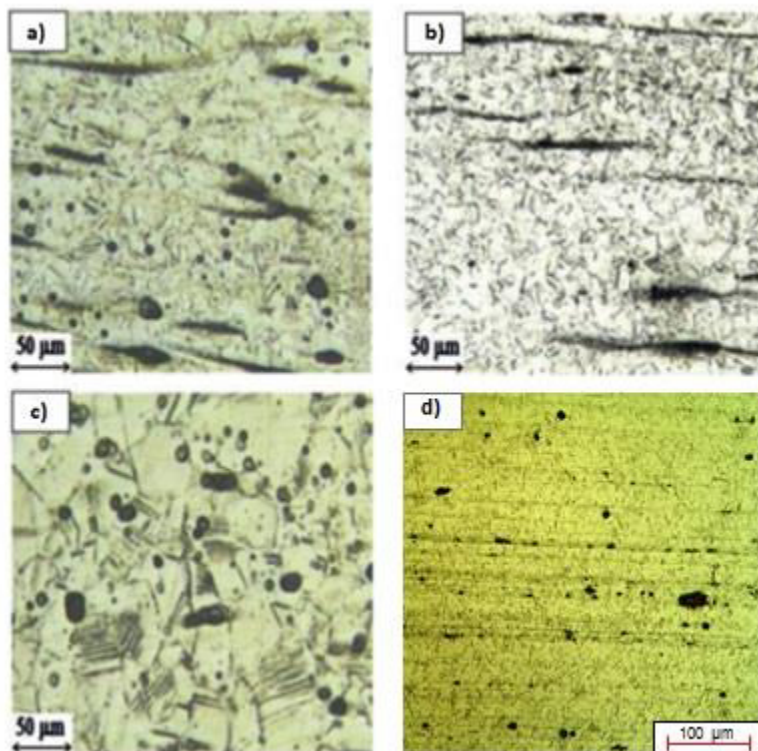


Figura 4.17 Metalografía de Karkeh de un acero TWIP con 30% Mn recocido a a) 800 °C, b) 850 °C y c) 900 °C [21] y d) Metalografía de un acero TWIP con 17.7% Mn recocido a 850 °C.

De la Figura 4.17 se puede observar para ambos aceros, que presenta un microestructura poco definida, la diferencia en el tamaño de grano puede ser debida a la composición química, además, muestran líneas horizontales, las cuales corresponden a las líneas de flujo debido al proceso de laminado y a su vez, presentan puntos negros, originados por la corrosión en la superficie de la muestra.

En la Tabla 20 se muestra el tamaño de grano obtenido mediante el análisis de las metalografías de la Figura 4.16.

Tabla 20. Tamaño de grano del acero TWIP			
Reducción (%)	Ángulo (°)	Tamaño de Grano	
		μm	ASTM
Laminado Caliente	-	6.94	11.15
10	0	6.55	11.24
10	90	6.59	11.22
25	0	5.47	11.80
25	90	5.27	11.85
40	0	4.48	12.33
40	90	4.85	12.10
48	0	4.66	12.21

Kang y colaboradores [72] realizaron una investigación acerca de un acero TWIP con 18% de Mn, en condición de laminado en frío con 60% de reducción, con tratamiento de recocido a las temperaturas de 700 y 800 °C, encontrando tamaños de grano de 2.38 y 2.5 μm respectivamente. En base a una comparación del presente trabajo con el trabajo de Kang [72], se observa que el tamaño de la microestructura del acero TWIP, tiende a ser más pequeño después del tratamiento de recocido, con forme aumenta el grado de reducción en frío.

En la Figura 4.18 se muestran micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido del nivel de maclado del acero TWIP en su condición de laminado en caliente y con diferentes grados de reducción en frío, a 0° y 90° respecto a la dirección de laminación, después de recocido (ver sección 3.1.1).

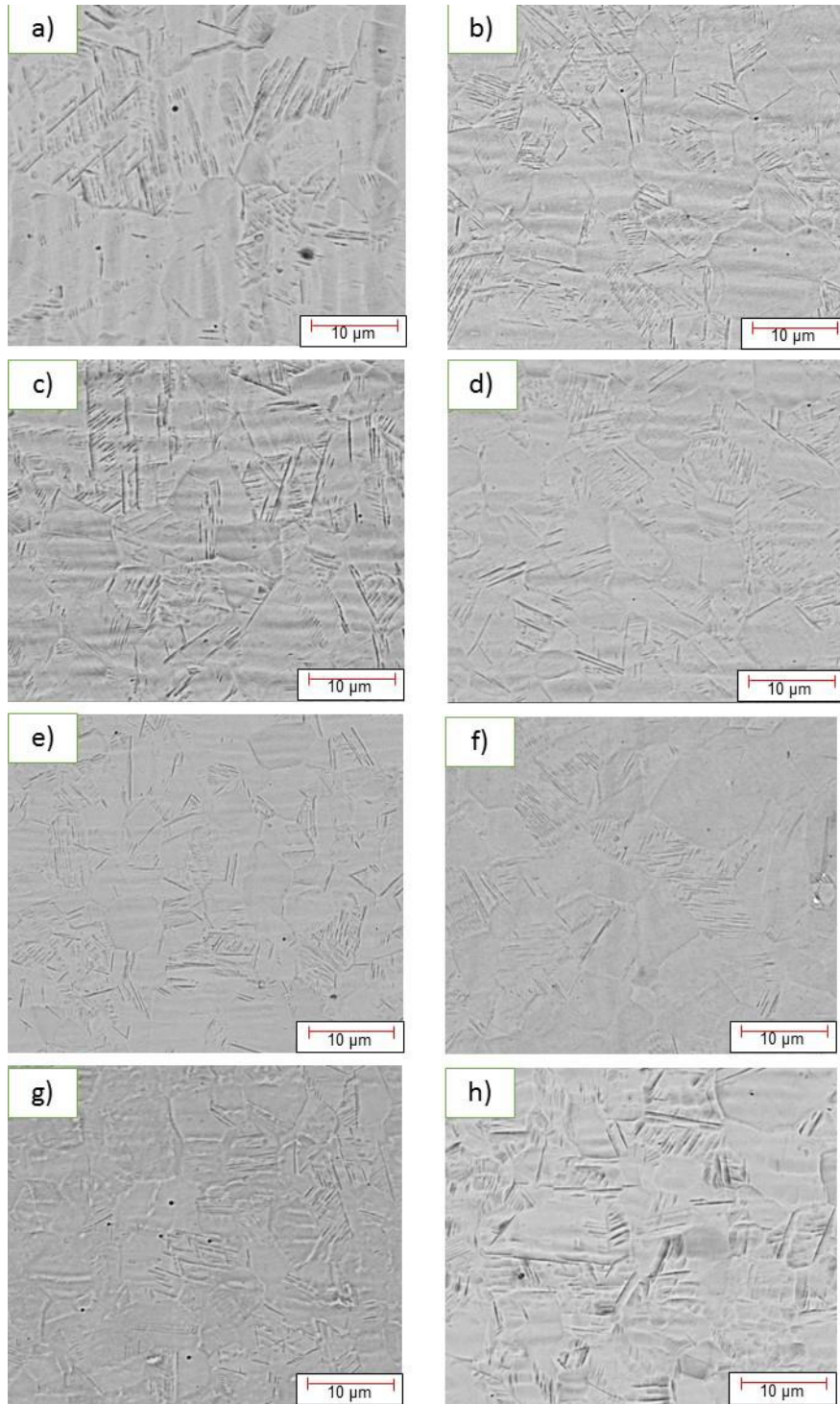


Figura 4.18 Micrografías de las maclas del acero TWIP en su condición de a) laminado en caliente, b) 10% reducción 0°, c) 25% reducción 0°, d) 40% reducción 0°, e) 48% reducción 0°, f) 10% reducción 90°, g) 25% reducción 90° y h) 40% reducción 90°.

En la Tabla 21 se muestra la densidad de maclas obtenida del análisis de las micrografías de la Figura 4.18.

Tabla 21. Densidad de maclas del acero TWIP		
Reducción (%)	Ángulo (°)	Densidad de Maclas (maclas/μm^2)
Laminado Caliente	-	0.11
10	0	0.31
10	90	0.30
25	0	0.31
25	90	0.17
40	0	0.23
40	90	0.39
48	0	0.21

Como fue comentado en el capítulo del procedimiento experimental, las muestras también fueron estudiadas por medio de Microscopia de Orientación de Imágenes (OIM). En la Figura 4.19 se muestran los mapas de orientación de figura de polos inversa, obtenidas mediante la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) para la sección transversal del acero TWIP a 0°, con una reducción en frío de 10% y en su condición de recocido a las deformaciones de 10% y 40%.

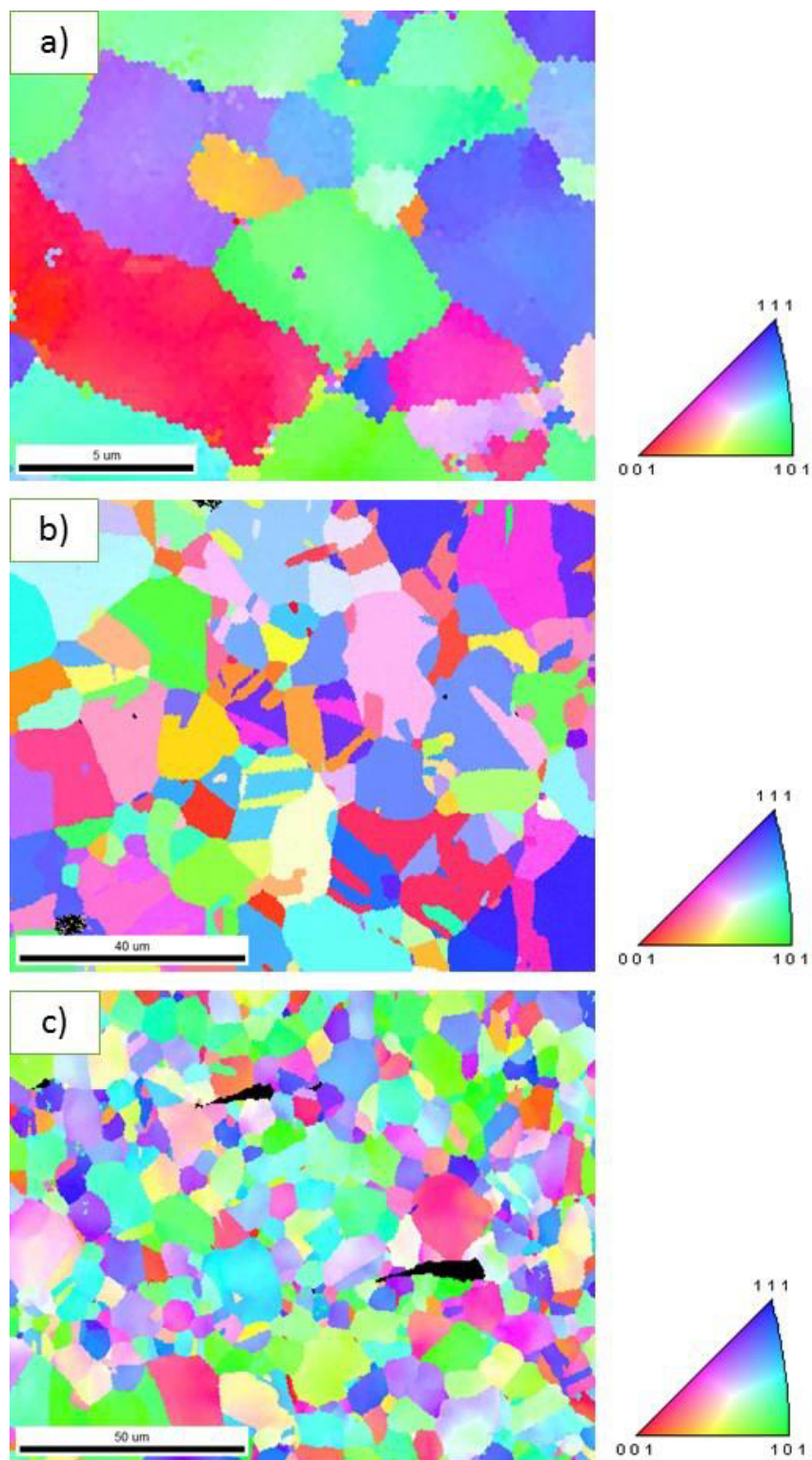


Figura 4.19 Mapas de orientación de la figura de polos inversa del acero TWIP en su condición de a) 10% reducción 0° , b) 10% reducción recocido 0° y d) 40% reducción recocido 0°

En la Tabla 22 se muestra el tamaño de grano y la desorientación obtenida del análisis de las figuras de polos del Acero TWIP mostradas en la Figura 4.19.

Tabla 22. Tamaño de grano y desorientación del acero TWIP				
Reducción (%)	Ángulo (°)	Tratamiento Térmico	Tamaño de Grano (μm)	Desorientación (°)
10	0	-	1.62	29.37
10	0	Recocido	4.55	49.94
40	0	Recocido	3.74	41.63

El acero TWIP con la reducción en frío del 10%, presenta un crecimiento del tamaño de grano de 1.62 μm a 4.55 μm después del tratamiento térmico de recocido, en ambas condiciones el material no presenta alguna orientación preferencial. El acero TWIP con 40% de reducción en frío con tratamiento de recocido, presenta una disminución en el tamaño de grano respecto a la condición de reducción del 10% con recocido y muestra una orientación preferencial en la dirección [101].

4.2 Oxidación el Acero TWIP Lamiando en Caliente y Evaluación de sus Propiedades

4.2.1 Cinética de oxidación en función de la masa

Con respecto a los ensayos de oxidación a alta temperatura, en la Figura 4.20 se muestran las curvas de cinética de oxidación expresadas como el cambio

en masa de las muestras por unidad de área graficado contra el tiempo de oxidación del acero TWIP tratado a las temperaturas de 750, 850 y 950 °C, las curvas fueron obtenidas en tiempos de oxidación de 2 a 10 min.

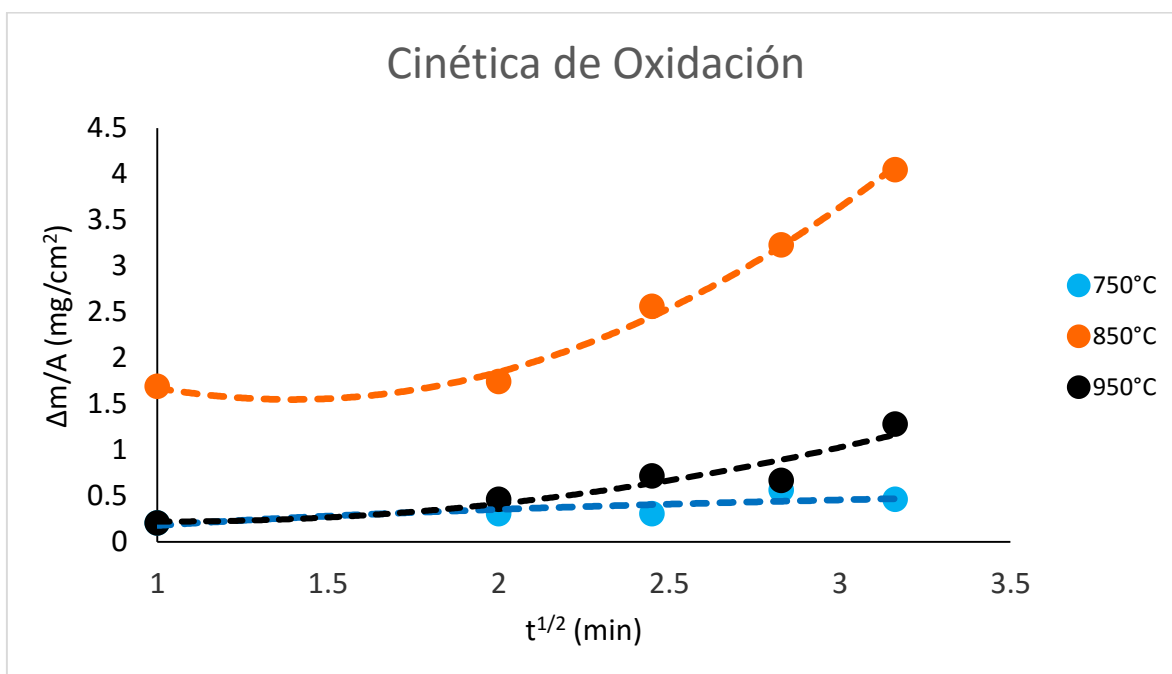


Figura 4.20 Cinética de oxidación expresada como cambio en masa por unidad de área de la muestra con respecto al tiempo de oxidación.

El acero TWIP presenta una cinética de oxidación parabólica a las temperaturas de 750, 850 y 950 °C, este comportamiento puede ser ajustado a la ecuación 2.11, presentada en el Capítulo 2.

Chen [73] realizaron un estudio con un acero TWIP con 23% de Mn, con el cual determinó la cinética de oxidación de dicho acero, encontrando un comportamiento parabólico similar al que presentó el acero que se estudia en la

presente investigación, aun y cuando el tiempo de oxidación al que las muestras se trataron, es mucho mayor al que aquí se presenta, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.21.

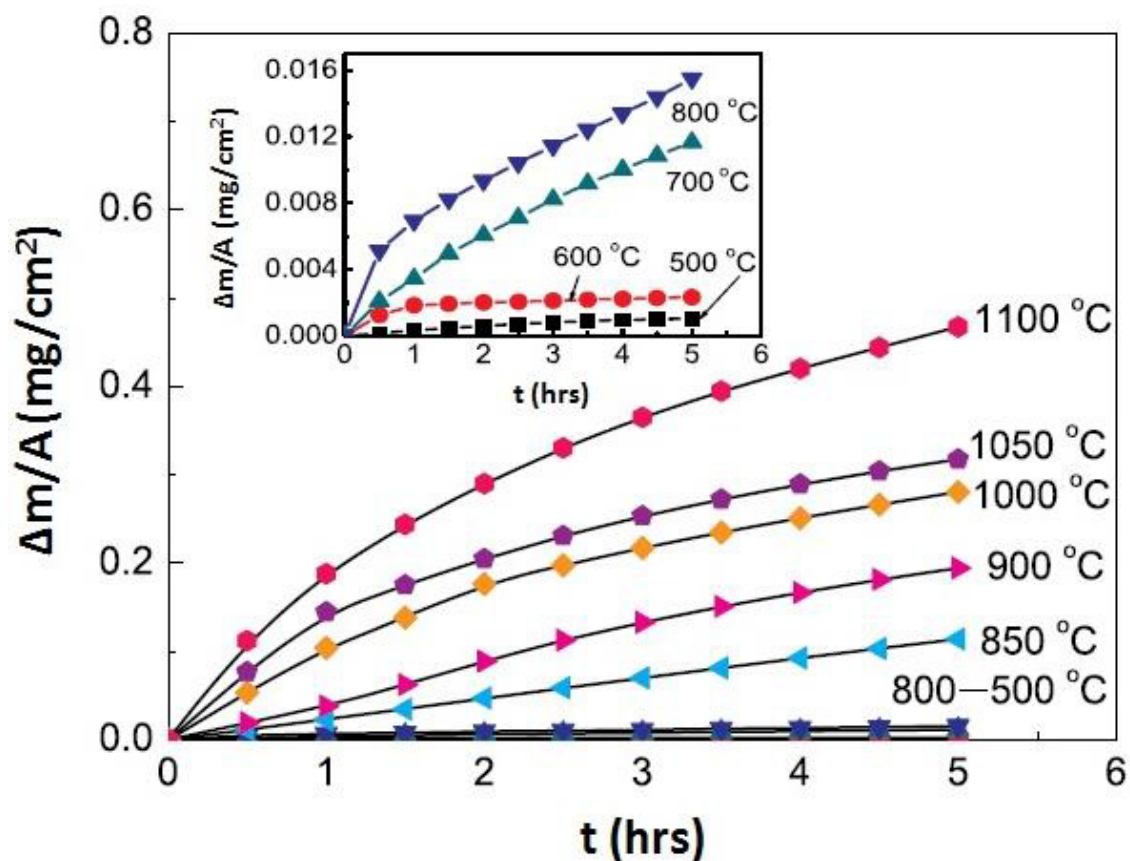


Figura 4.21 Cinética de oxidación del acero TWIP 23% Mn [73].

En la Tabla 23 se muestran los coeficientes de oxidación parabólica (k_p) del acero TWIP a las diferentes temperaturas utilizadas en esta investigación.

Tabla 23. Coeficientes de oxidación parabólica del acero TWIP	
Temperatura (°C)	K_p (g²cm⁻⁴sec⁻¹)
750	0.0723
850	0.3781
950	0.0556

4.2.2 Morfología de los óxidos

4.2.2.1 Análisis superficial por microscopía electrónica de barrido de las muestras oxidadas

En la Figura 4.22 se muestra la micrografía de la superficie del acero TWIP oxidada a 750 °C durante 8 min. En las Figuras 4.23 y 4.24 se presentan los espectros de composición química de los puntos P₁ y P₂ respectivamente.

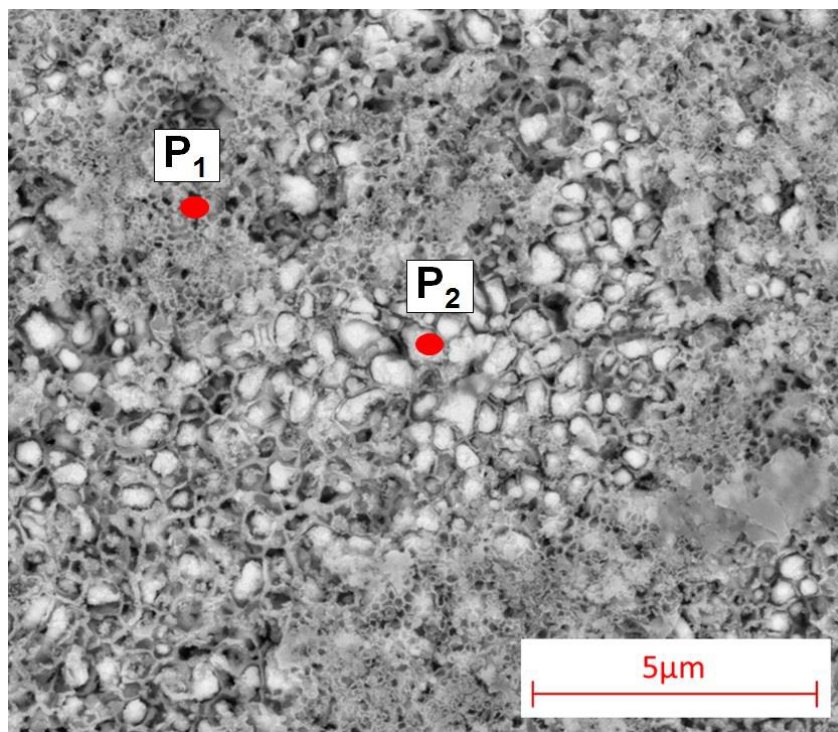


Figura 4.22 Micrografía de la superficie de la muestra oxidada a 750 °C.

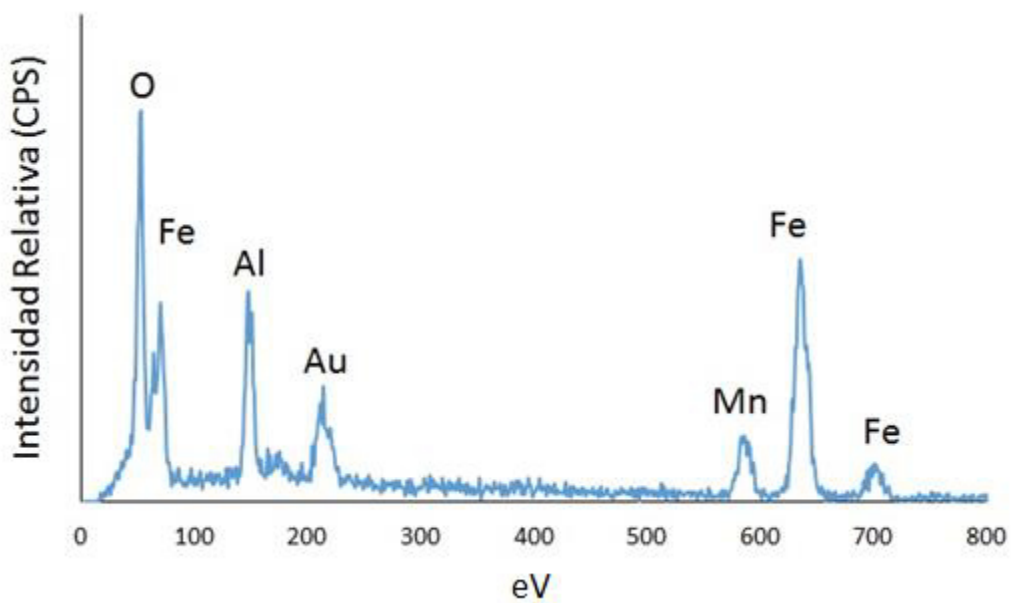


Figura 4.23 Espectro de composición química del punto P₁ de la Figura 4.22.

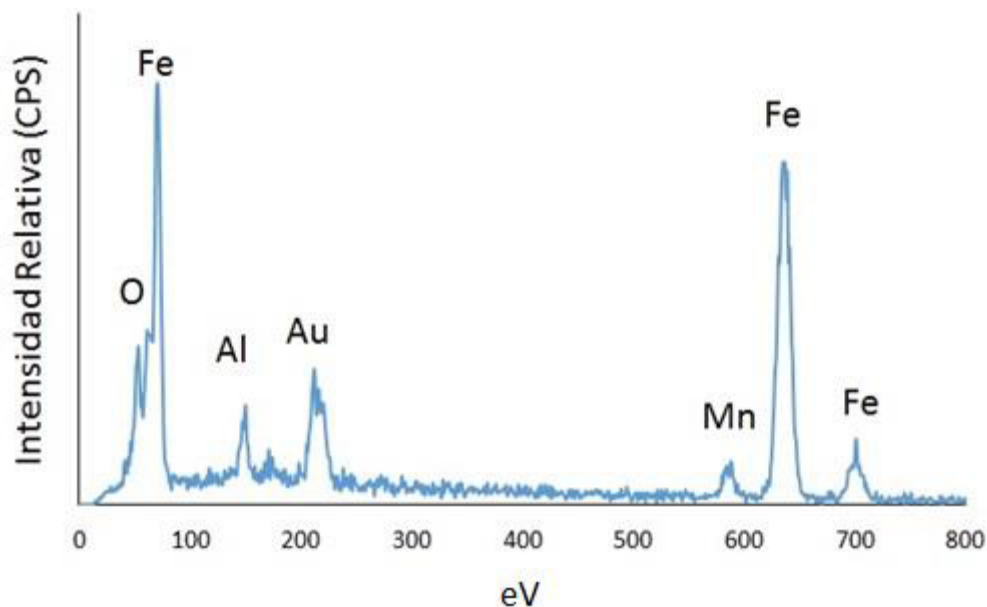


Figura 4.24 Espectro de composición química del punto P₂ de la Figura 4.22.

En la superficie de la muestra oxidada a 750 °C se observan dos tipos de morfologías, el punto P₁, esta corresponde a un óxido poroso de tono gris, mientras que la otra fase presente, el punto P₂, muestra una morfología de pequeños cristales en tono blanco, la composición química entre ambas fases presenta los mismos elementos, pero en el punto P₂ existen una disminución en los elementos O, Fe, Al y Mn.

En la Figura 4.25 se muestra la micrografía de la superficie del acero TWIP oxidada a 850 °C durante 8 min. En las Figuras 4.26 y 4.27 se presentan los espectros de composición química de los puntos P₁, P₂ y P₃ respectivamente, en las Figuras 4.28 y 4.29 se presenta el punto P₃ a 16000x y el espectro de composición de dicha punto, en la Figura 4.30 se presenta el punto P₄ a 100000x.

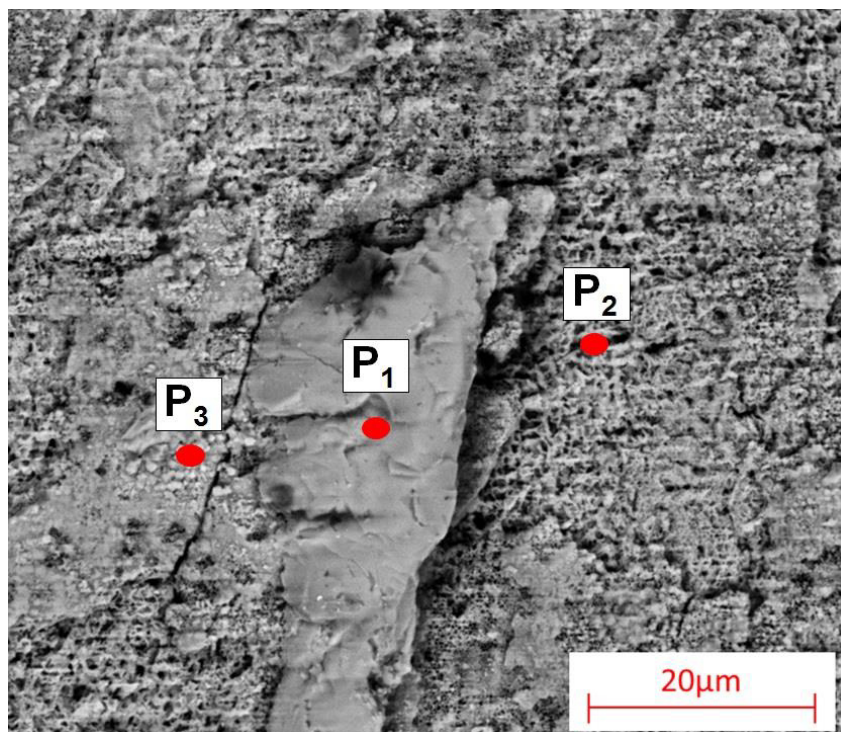


Figura 4.25 Micrografía de la superficie de la muestra oxidada a 850 °C.

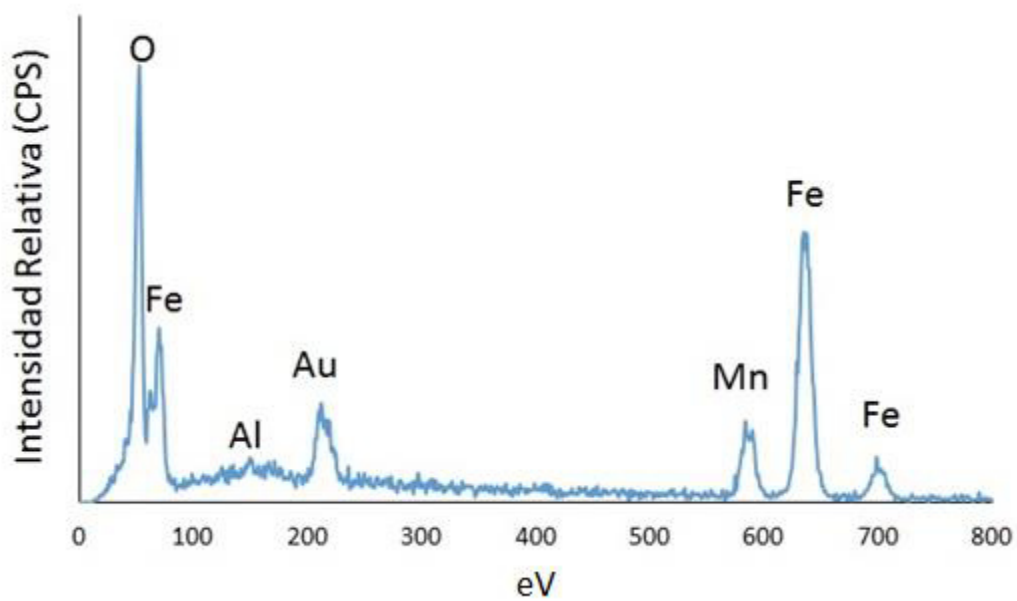


Figura 4.26 Espectro de composición química del punto P₁ de la Figura 4.25.

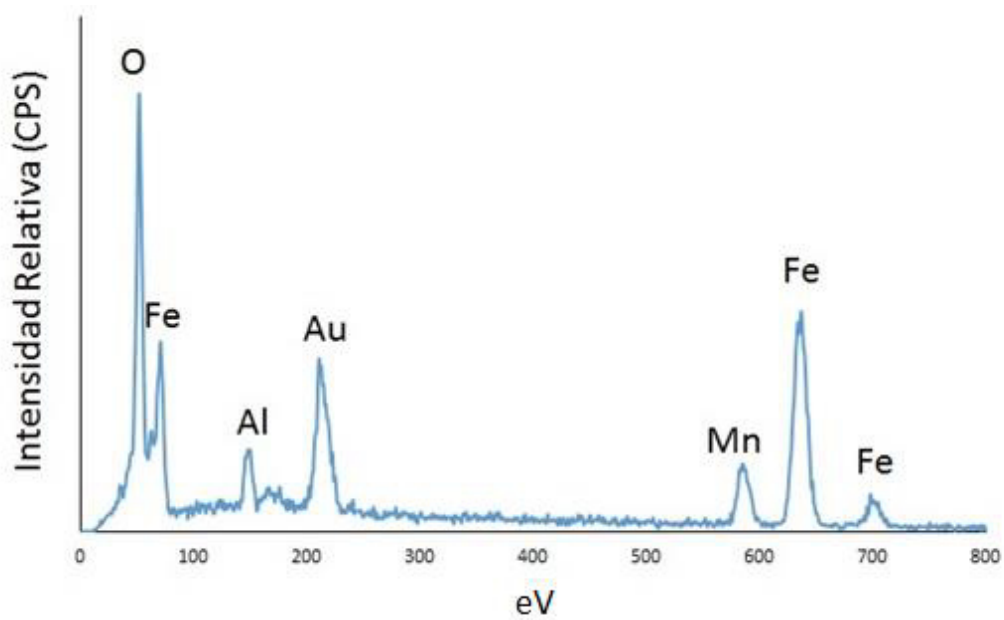


Figura 4.27 Espectro de composición química del punto P₂ de la Figura 4.25.

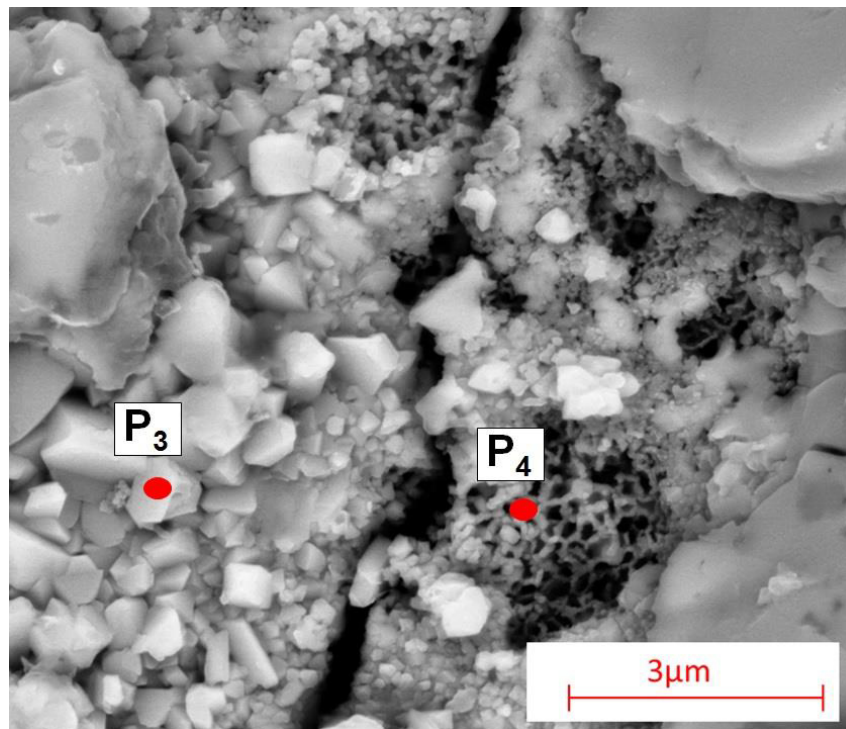


Figura 4.28 Micrografía del punto P₃ a 16000x de la Figura 4.25.

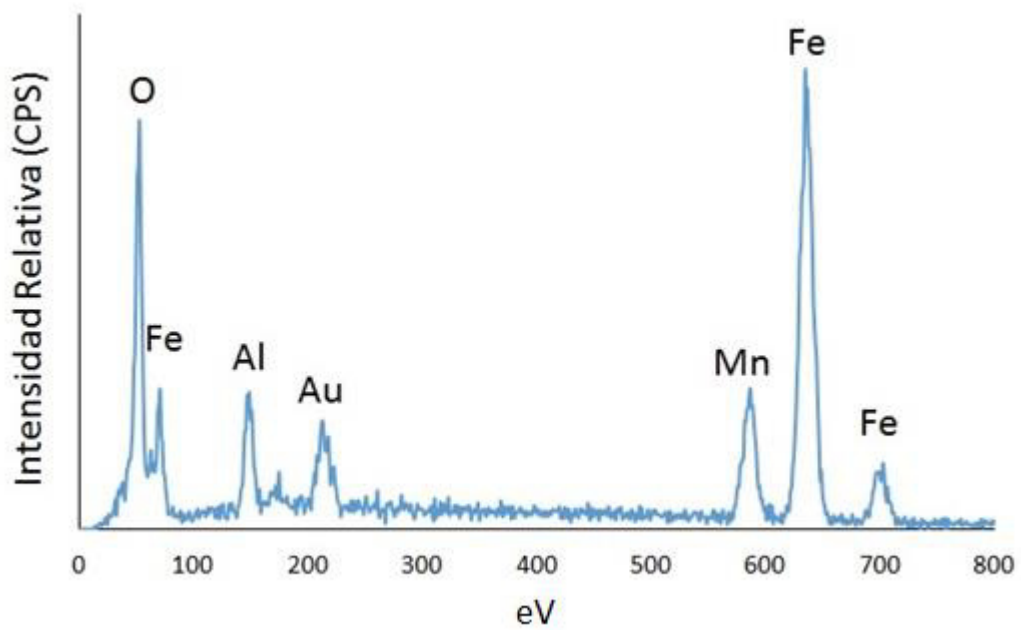


Figura 4.29 Espectro de composición química del punto P₃ de la Figura 4.28.

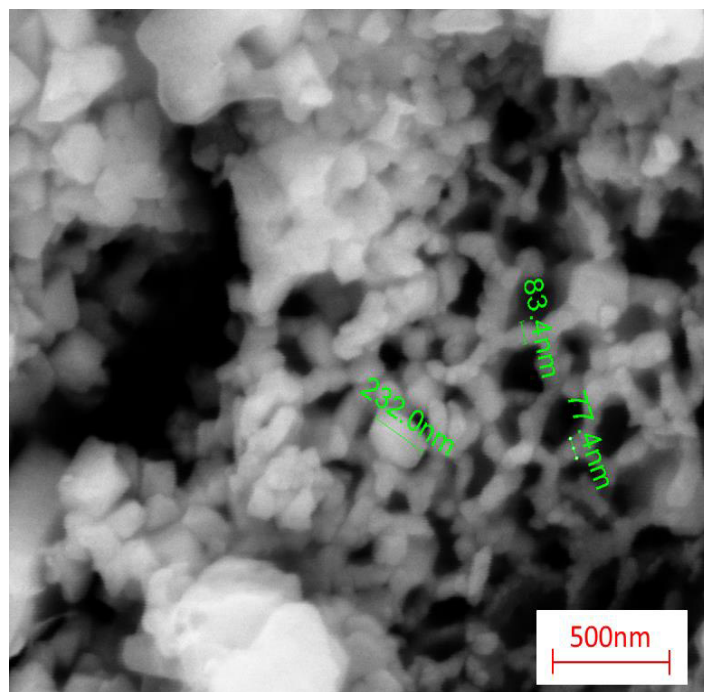


Figura 4.30 Micrografía del punto P₄ a 100000x de la Figura 4.28.

La superficie de la muestra oxidada a 850 °C presenta un fragmento de la capa de óxido formada, identificada como el punto P₁, en este lugar los elementos presentes son O, Fe y Mn, en el sustrato aparecen dos tipos de morfologías, el punto P₂, que corresponde a un óxido poroso de tono gris, la otra fase presente, el punto P₃, muestra una morfología de pequeños cristales en tono blanco, la composición química entre ambas fases presenta los mismos elementos, pero en el punto P₂ existen una disminución en los elementos Al y Mn. El punto P₄ muestra la formación de óxido con estructuras nanométricas.

En la Figura 4.31 se muestra el mapa de rayos-X de elementos presentes en la superficie de la muestra oxidada a 850 °C.

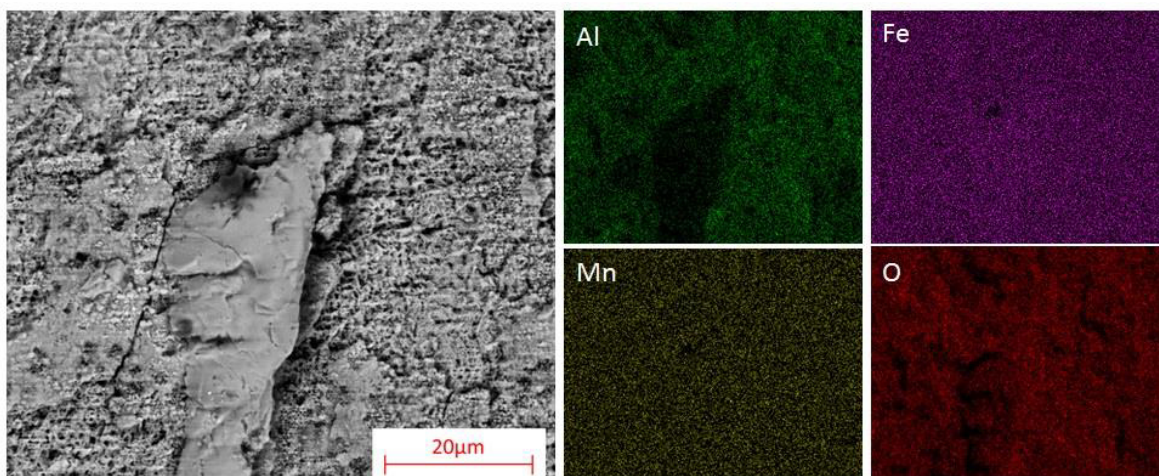


Figura 4.31 Mapa de rayos-X de elementos presentes en la superficie de la muestra oxidada a 850 °C.

En la superficie de la muestra a 850 °C, en la zona que corresponde al sustrato se observa la presencia de los elementos O, Fe, Al y Mn y en la zona donde permaneció la capa de óxido se presenta los mismos elementos a excepción del aluminio.

Siguiendo con el análisis superficial de las muestras oxidadas, en la Figura 4.32 se muestra la micrografía de la superficie del acero TWIP oxidada a 950 °C durante 8 min. En las Figuras 4.33 y 4.34 se presentan los espectros de composición química de los puntos P₁ y P₂ respectivamente.

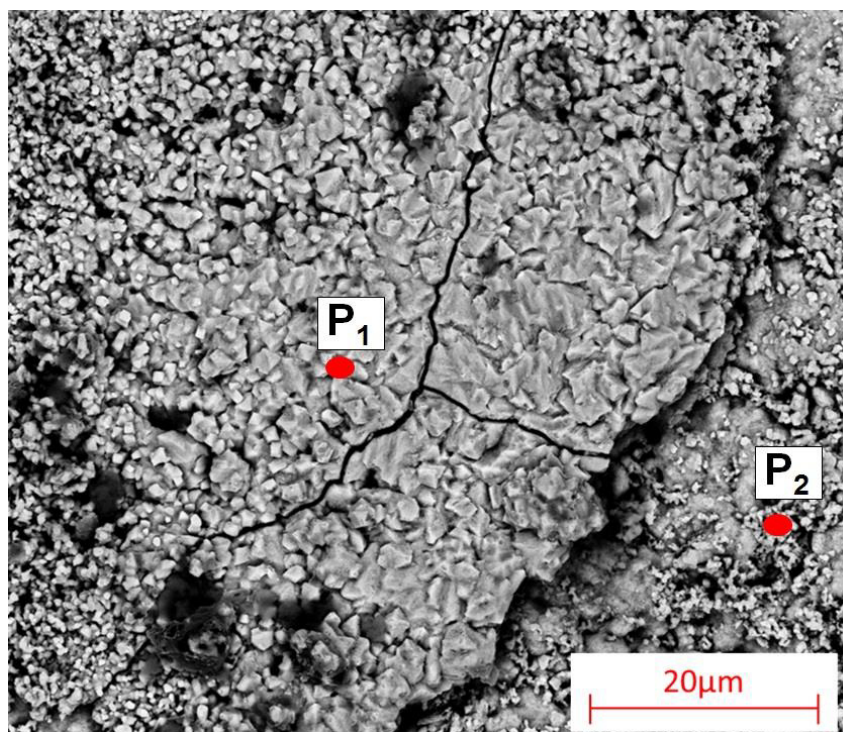


Figura 4.32 Micrografía de la superficie de la muestra oxidada a 950 °C.

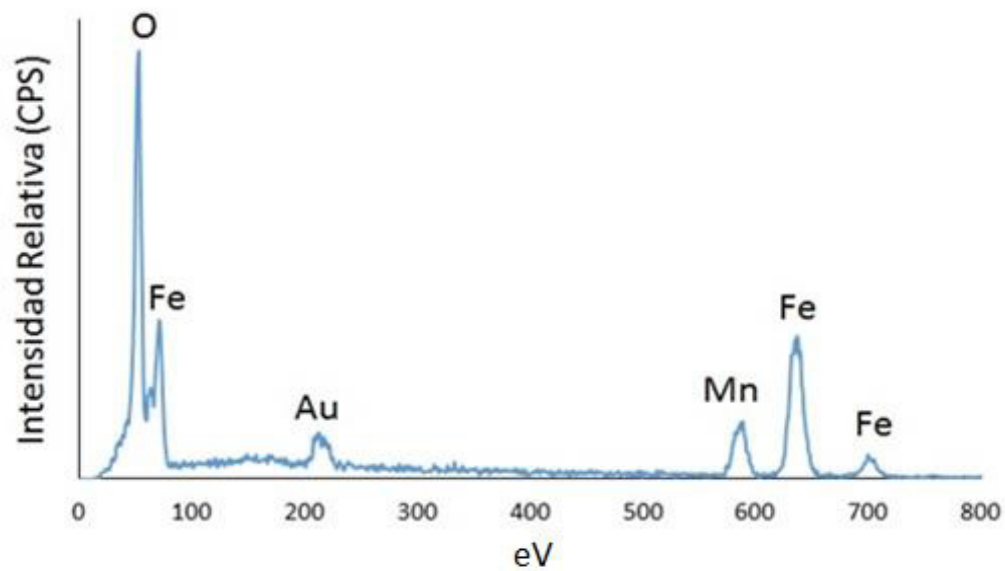


Figura 4.33 Espectro de composición química del punto P₁ de la Figura 4.32.

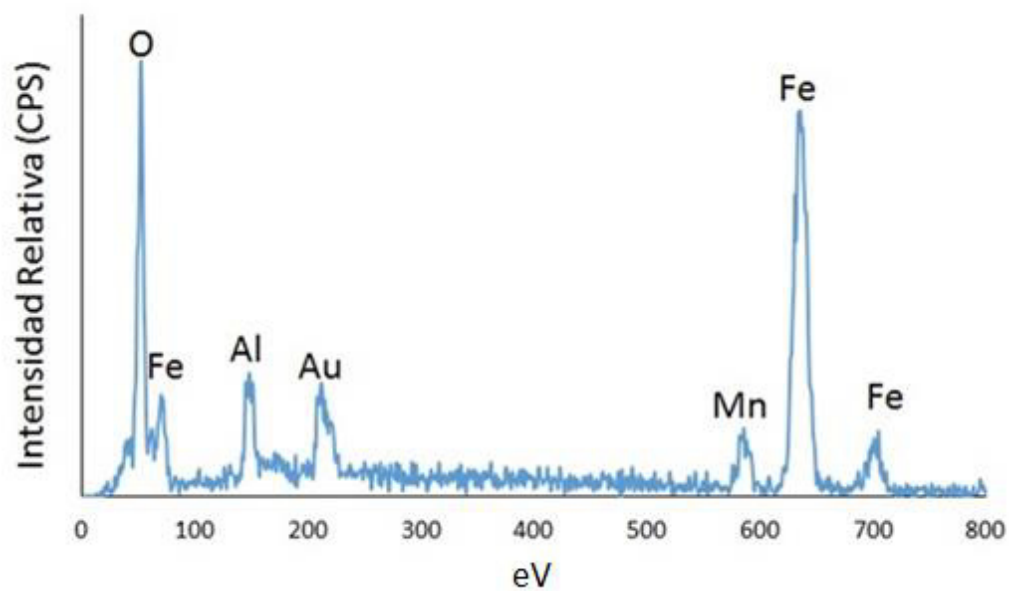


Figura 4.34 Espectro de composición química del punto P₂ de la Figura 4.32.

En la Figura 4.35 se muestra el mapa de rayos-X de elementos presentes en la superficie de la muestra oxidada a 950 °C.

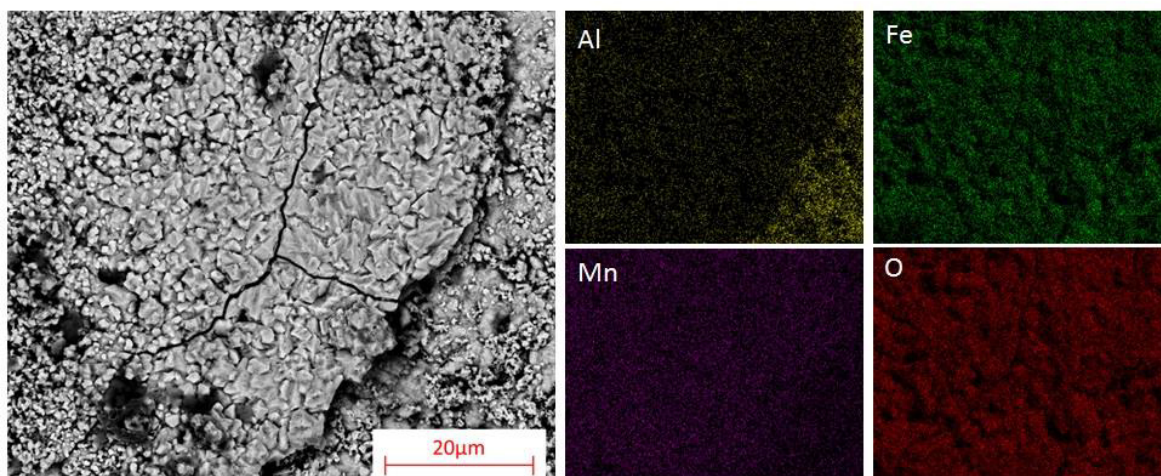


Figura 4.35 Mapa de rayos-X de elementos presentes en la superficie de la muestra oxidada a 950 °C.

En el caso de la muestra oxidada a 950 °C, la superficie presenta un segmento de la capa de óxido formada, la cual se identifica como el punto P₁, en dicho punto O, Fe y Mn se encuentran presentes, además, en el sustrato se aprecian cristales de un tono blanco, esta morfología se identifica como el punto P₂, en el cual los elementos presentes son O, Fe, Al y Mn.

4.2.2.2 Análisis de los óxidos formados en secciones transversales

En la Figura 4.36 se muestra la micrografía de la sección transversal del acero TWIP oxidado a 750 °C durante 8 min. En las Figuras 4.37, 4.38 y 4.39 se

presentan los espectros de composición química de los puntos P_1 , P_2 y P_3 respectivamente.

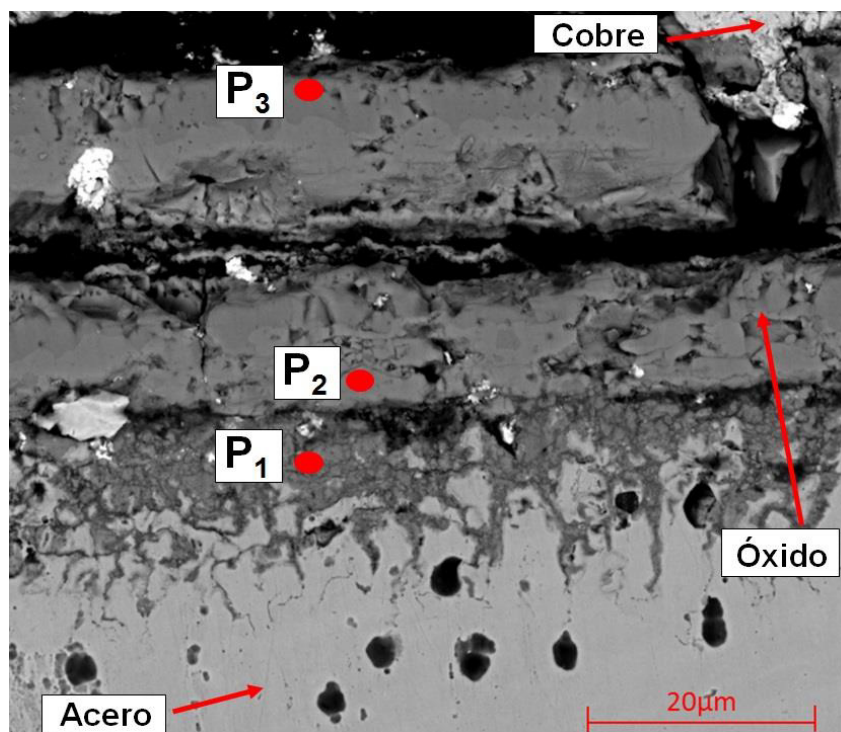


Figura 4.36 Micrografía de la sección transversal de la muestra oxidada a 750 °C.

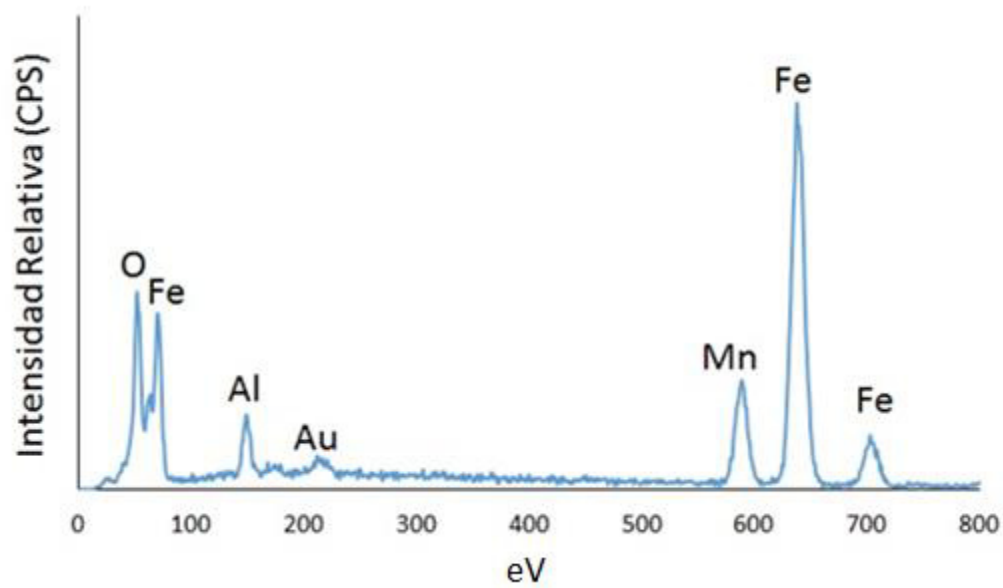


Figura 4.37 Espectro de composición química del punto P₁ de la Figura 4.36.

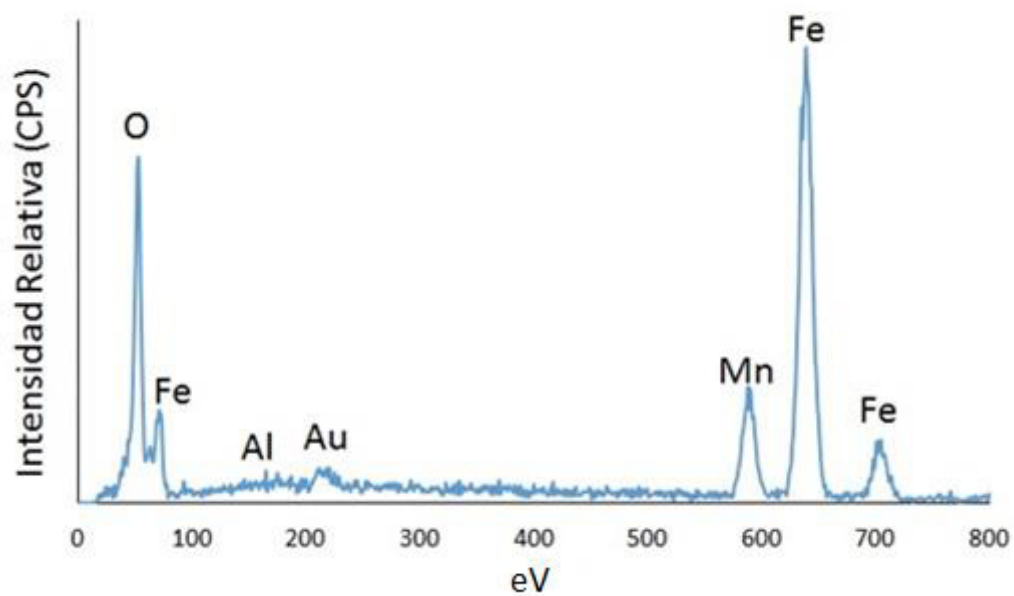


Figura 4.38 Espectro de composición química del punto P₂ de la Figura 4.36.

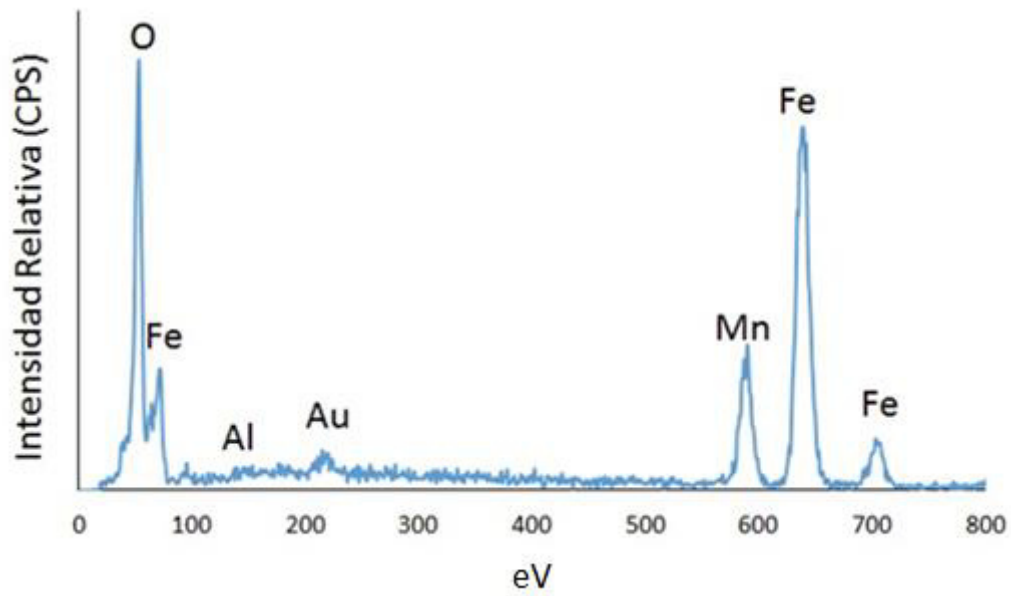


Figura 4.39 Espectro de composición química del punto P₃ de la Figura 4.36.

En la Figura 4.40 se muestra el mapa de rayos-X de elementos presentes en la sección transversal de la muestra oxidada a 750 °C durante 8 min.

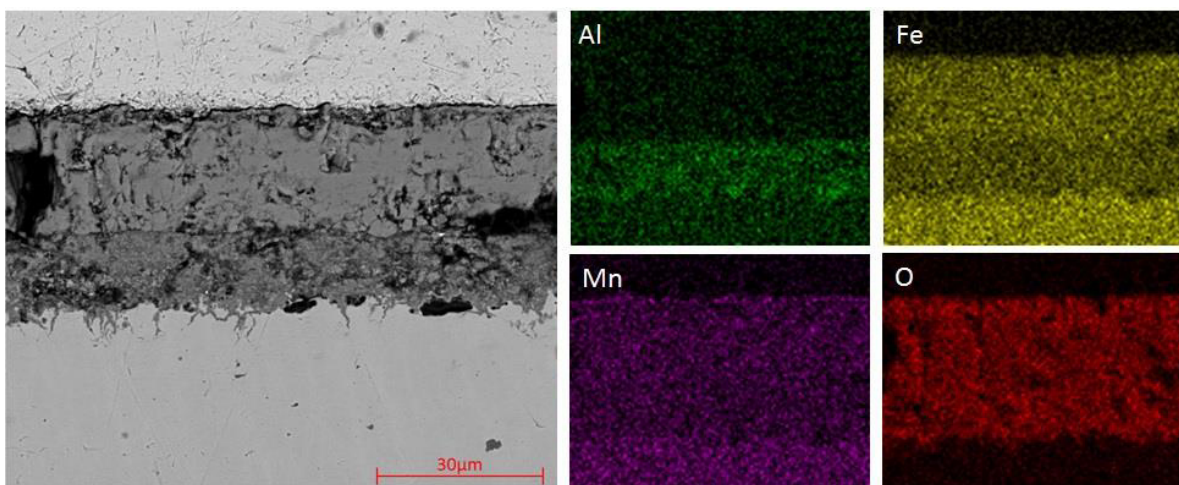


Figura 4.40 Mapa de rayos-X de la sección transversal de la muestra oxidada a 750 °C.

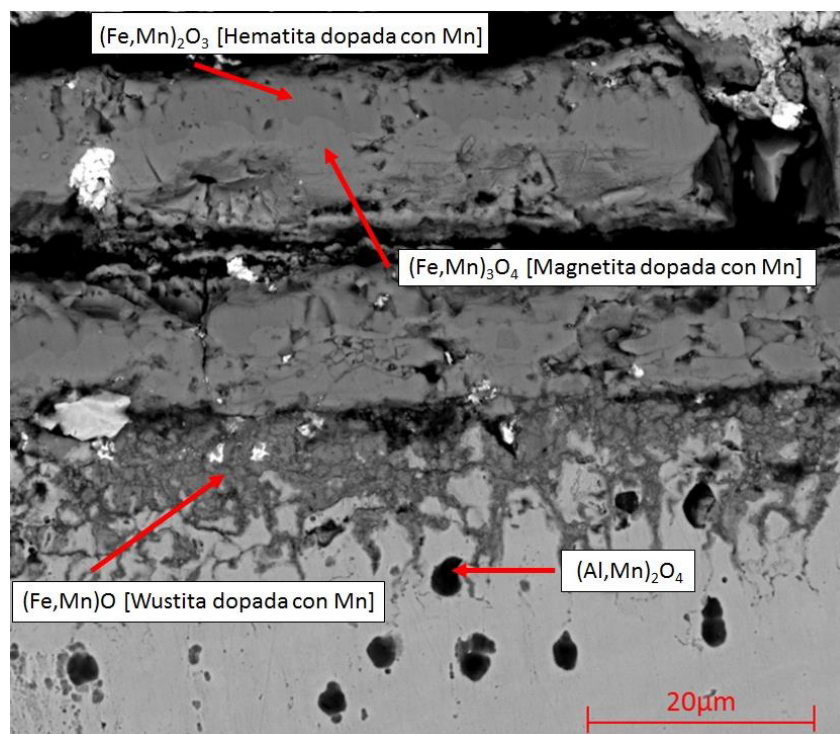


Figura 4.41 Identificación de fases de la sección transversal de la muestra a 750 °C.

En la Figura 4.41 se muestran las fases de óxido formadas en las muestras oxidadas por 8 minutos a 750 °C. En base a la información proporcionada por los espectros de difracción de rayos-X, los espectros de composición química obtenidos por espectroscopia de rayos-X y en base al equilibrio termodinámico, se propone que las fases presentes en la capa de óxido en estas condiciones se acomodan de la siguiente manera. En la interfase metal-óxido donde también se observan zonas de oxidación interna, se encuentra el óxido $(\text{Fe,Mn})\text{O}$, seguido de este se encuentra una capa intermedia de $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ y finalmente en la interfase óxido-gas, se encuentra la fase $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$. Es también importante mencionar que debajo de la zona de oxidación interna se presentó la formación de zonas de aspecto circular, las cuales son ricas en aluminio y manganeso, que bien podrían ser asociadas con la formación de un espinel mixto $(\text{Al,Mn})_2\text{O}_4$.

En la Figura 4.42 se muestra la micrografía de la sección transversal del acero TWIP oxidado a 850 °C durante 8 min. En las Figuras 4.43, 4.44, 4.45 y 4.46 se presentan los espectros de composición química de los puntos P₁, P₂, P₃ y P₄ respectivamente.

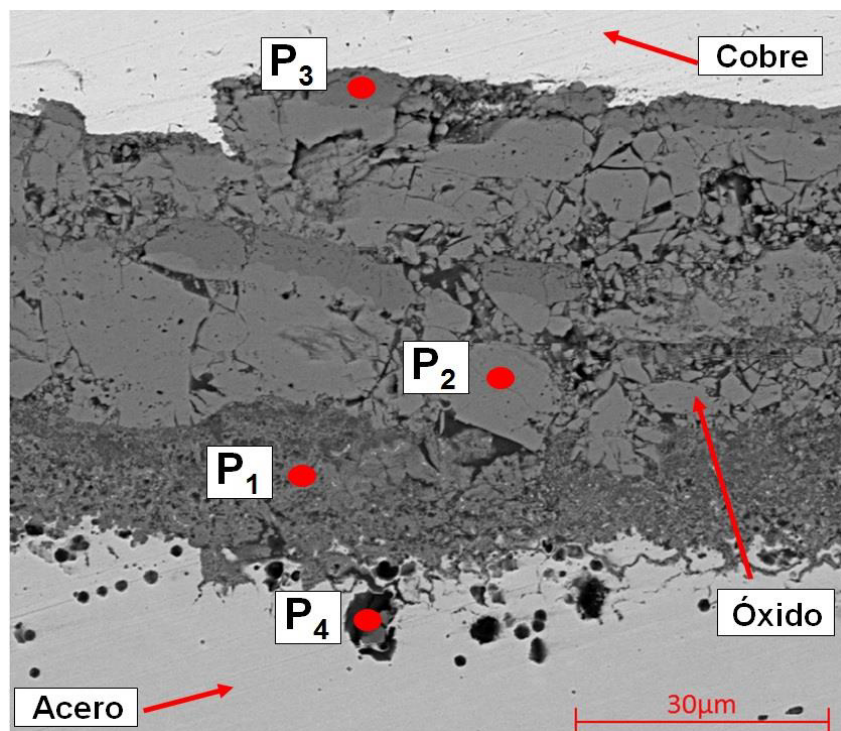


Figura 4.42 Micrografía de la sección transversal de la muestra oxidada a 850 °C.

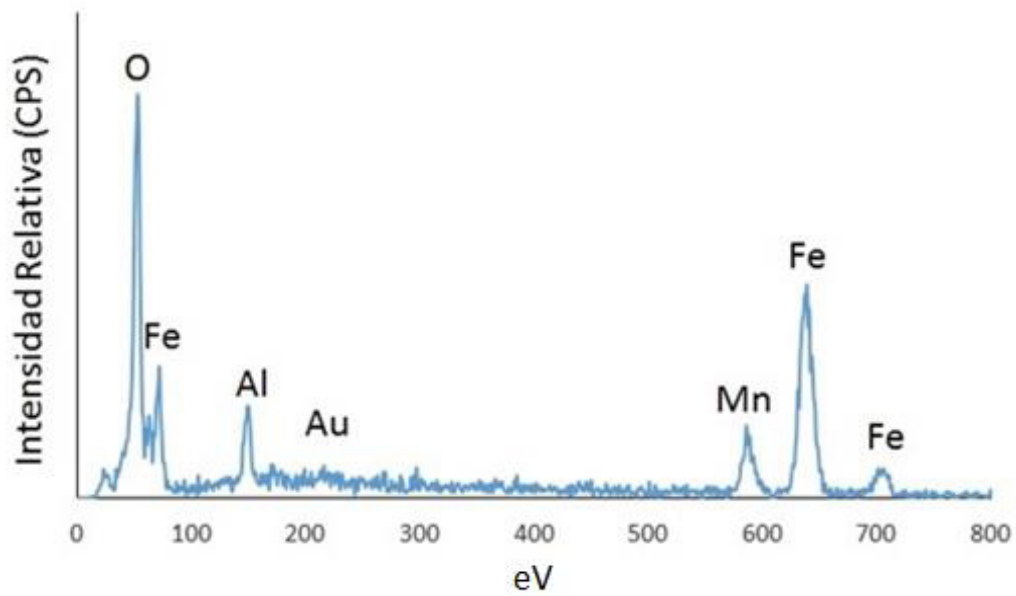


Figura 4.43 Espectro de composición química del punto P₁ de la Figura 4.42.

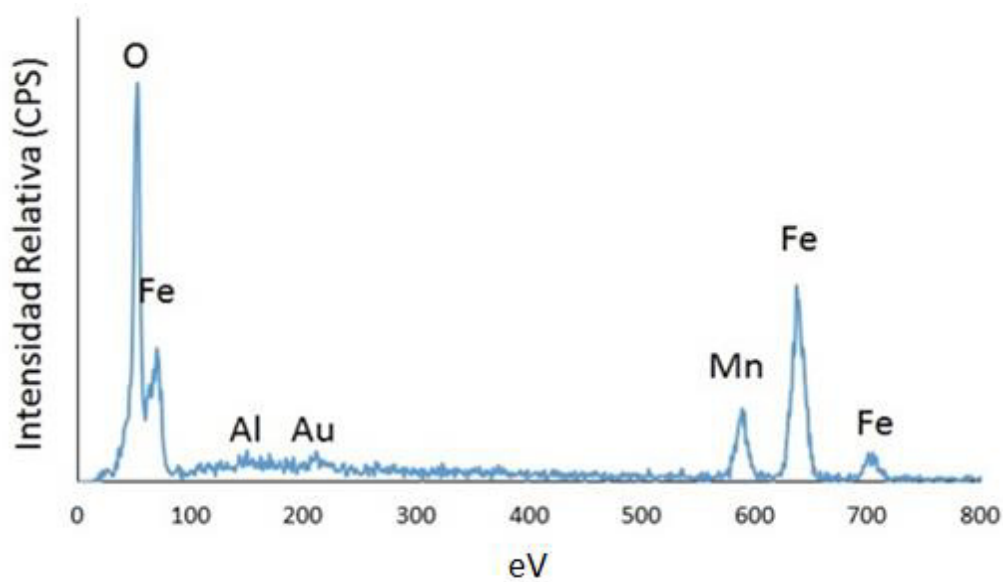


Figura 4.44 Espectro de composición química del punto P₂ de la Figura 4.42.

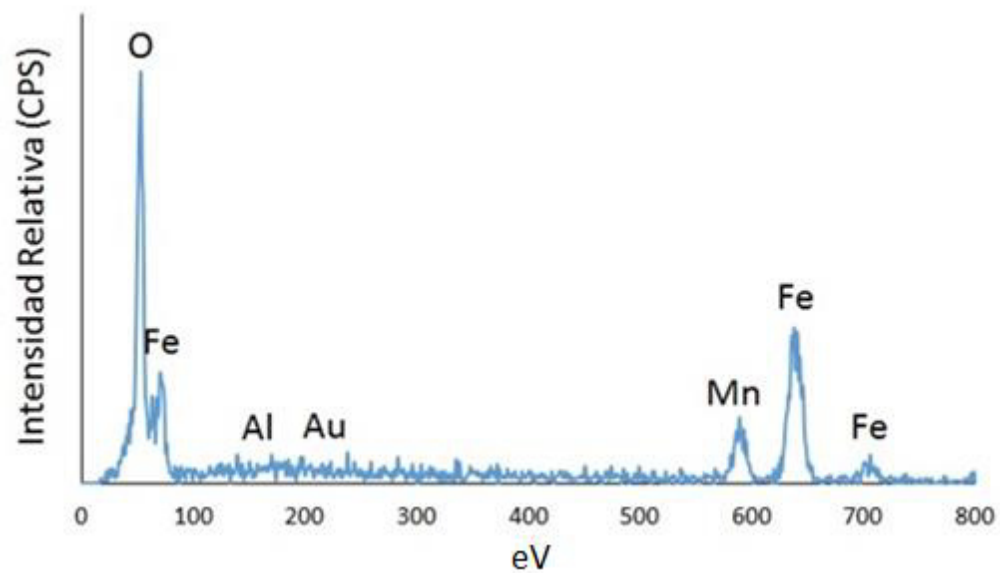


Figura 4.45 Espectro de composición química del punto P₃ de la Figura 4.42.

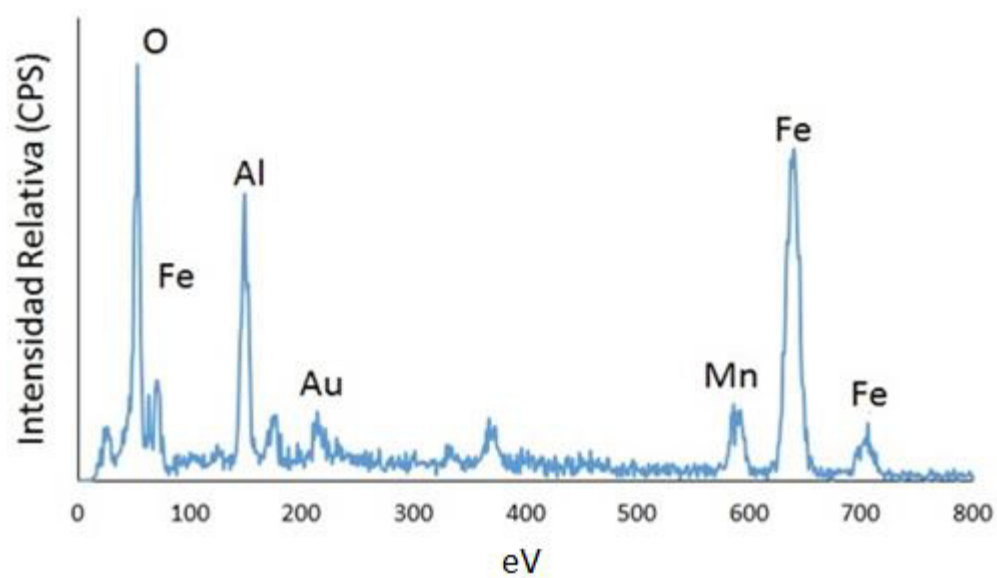


Figura 4.46 Espectro de composición química del punto P₄ de la Figura 4.42.

En la Figura 4.47 se muestra el mapa de rayos-X de elementos presentes en la sección transversal de la muestra oxidada a 850 °C durante 6 min.

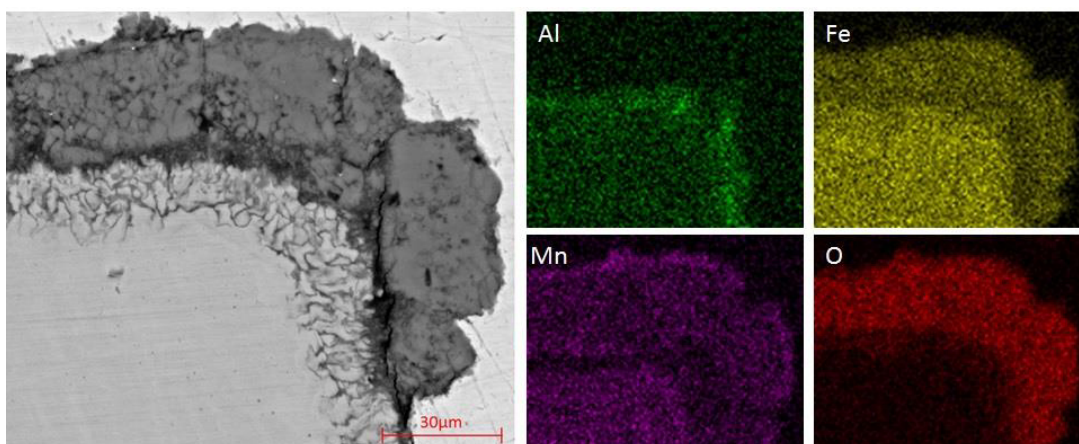


Figura 4.47 Mapa de rayos-X de la sección transversal de la muestra oxidada a 850 °C.

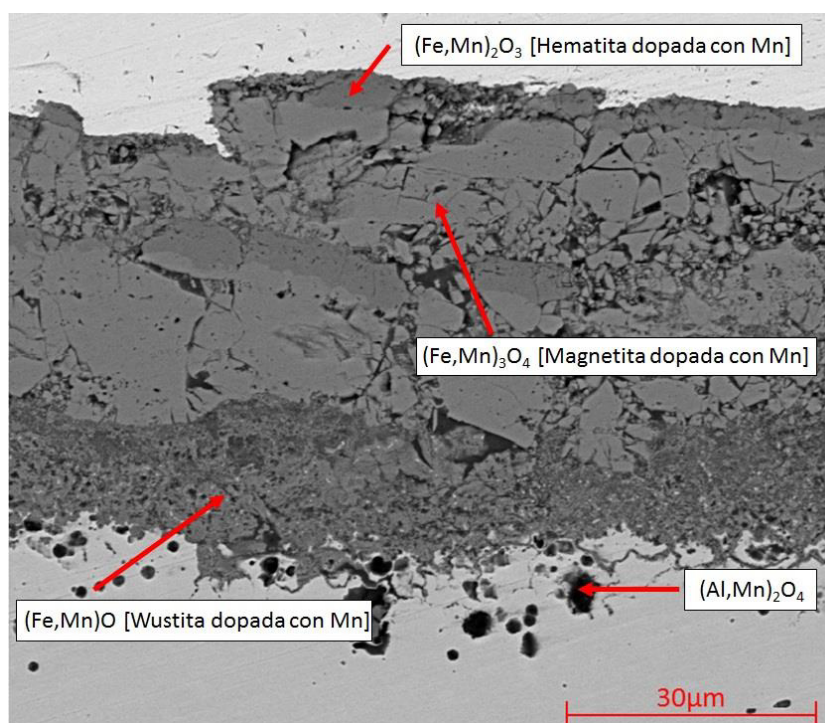


Figura 4.48 Identificación de fases de la sección transversal de la muestra a 850 °C.

En la Figura 4.48 se muestran las fases de óxido formadas en las muestras oxidadas por 8 minutos a 850 °C. En base a la información proporcionada por los espectros de difracción de rayos-X, los espectros de composición química obtenidos por espectroscopia de rayos-X y en base al equilibrio termodinámico, se propone que las fases presentes en la capa de óxido en estas condiciones se acomodan de la siguiente manera. En la interfase metal-óxido donde también se observan zonas de oxidación interna, se encuentra el óxido $(\text{Fe,Mn})\text{O}$, seguido de éste se encuentra una capa intermedia de $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ y finalmente en la interfase óxido-gas, se encuentra la fase $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$. Es también importante mencionar que debajo de la zona de oxidación interna se presentó la formación de zonas de aspecto circular, las cuales son ricas en aluminio y manganeso, que bien podrían ser asociadas con la formación de un espinel mixto $(\text{Al,Mn})_2\text{O}_4$

En la Figura 4.49 se muestra la micrografía de la sección transversal del acero TWIP oxidado a 950 °C durante 10 min. En las Figuras 4.50, 4.51 y 4.52 se presentan los espectros de composición química de los puntos P_1 , P_2 y P_3 respectivamente.

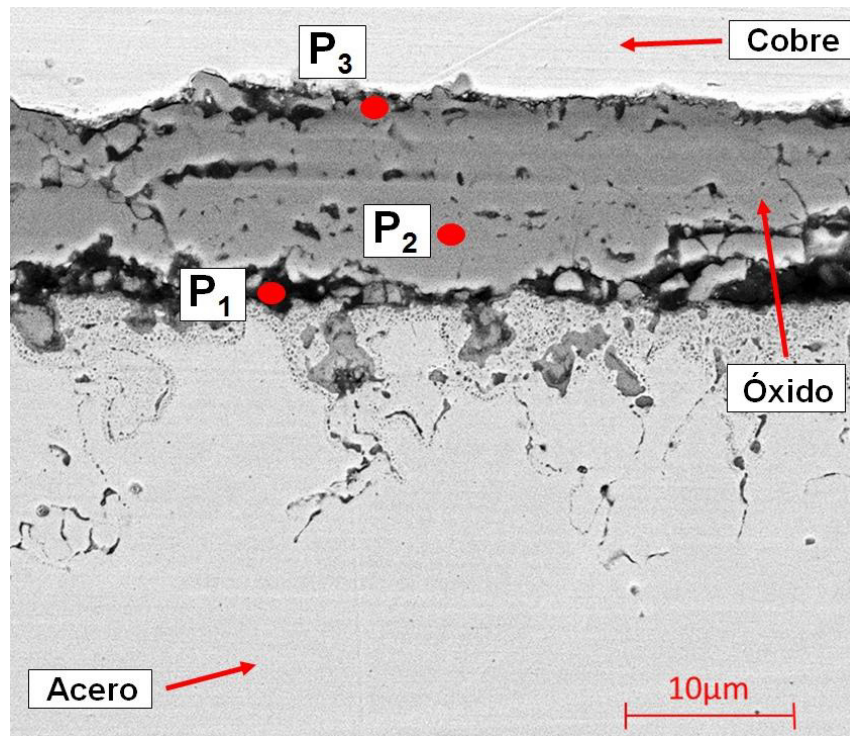


Figura 4.49 Micrografía de la sección transversal de la muestra oxidada a 950 °C.

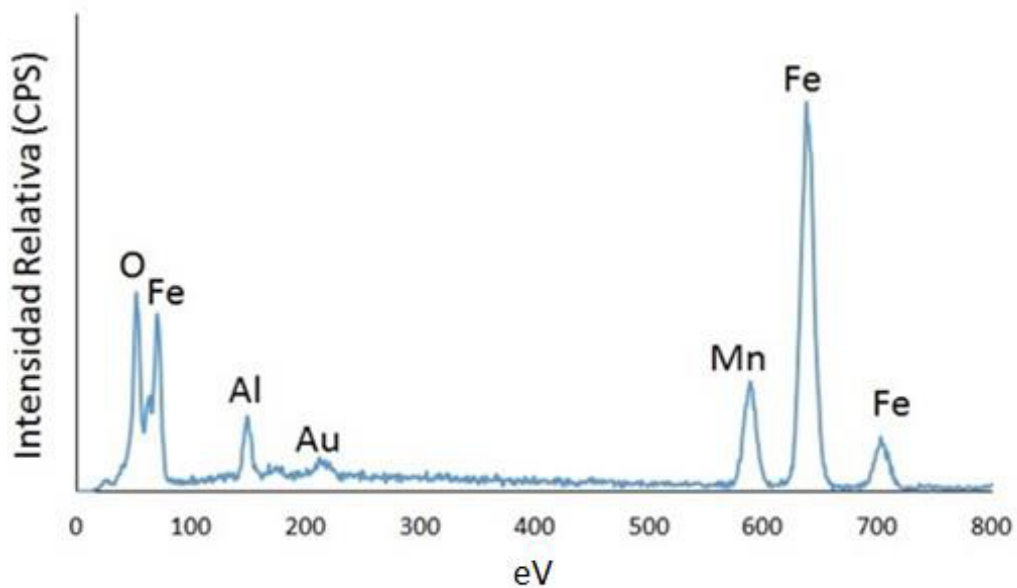


Figura 4.50 Espectro de composición química del punto P₁ de la Figura 4.49.

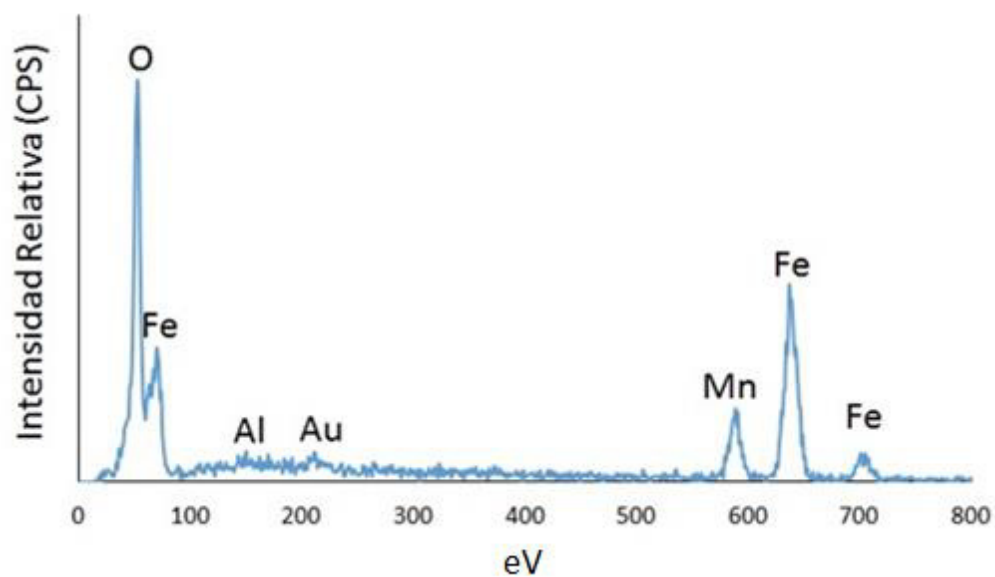


Figura 4.51 Espectro de composición química del punto P₂ de la Figura 4.49.

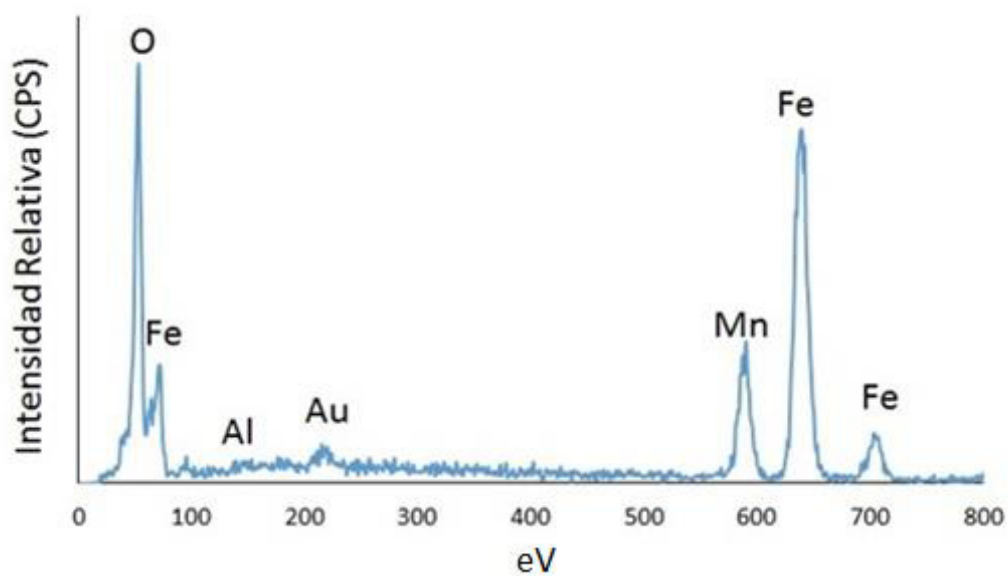


Figura 4.52 Espectro de composición química del punto P₃ de la Figura 4.49.

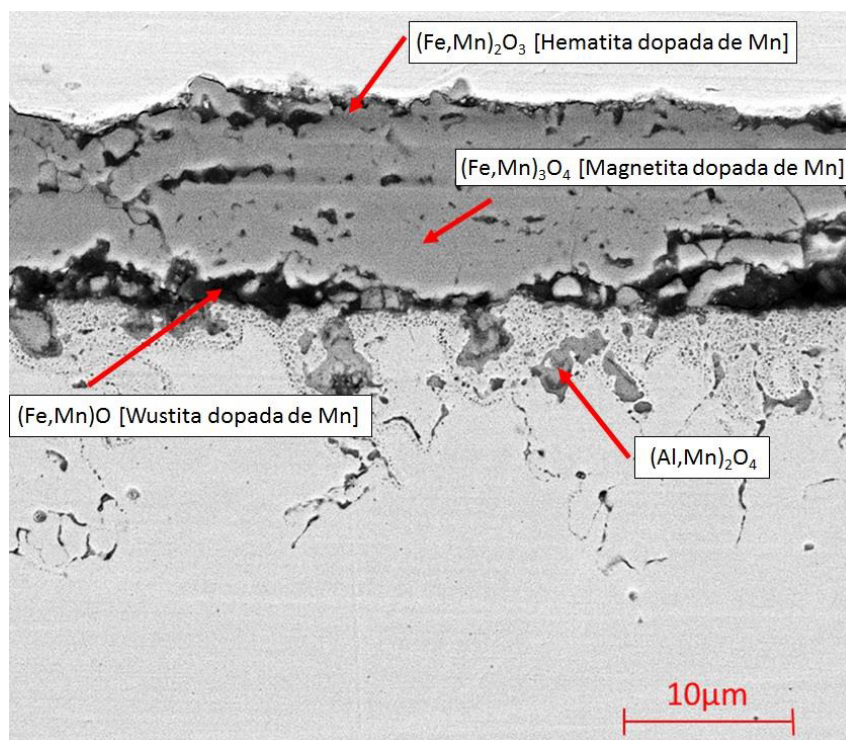


Figura 4.53 Identificación de fases de la sección transversal de la muestra a 950 °C.

En la Figura 4.53 se muestran las fases de óxido formadas en las muestras oxidadas por 10 minutos a 950 °C. En base a la información proporcionada por los espectros de difracción de rayos-X, los espectros de composición química obtenidos por espectroscopia de rayos-X y en base al equilibrio termodinámico, se propone que las fases presentes en la capa de óxido en estas condiciones se acomodan de la siguiente manera. En la interfase metal-óxido donde también se observan zonas de oxidación interna, se encuentra el óxido $(\text{Fe,Mn})\text{O}$, seguido de este se encuentra una capa intermedia de $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ y finalmente en la interfase óxido-gas, se encuentra la fase $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$. Es también importante mencionar que debajo de la zona de oxidación interna se presentó la formación de zonas de aspecto circular, las cuales son ricas en aluminio y manganeso, que bien podrían ser asociadas con la formación de un espinel mixto $(\text{Al,Mn})_2\text{O}_4$.

Mediante el análisis de las secciones transversales de las muestras oxidadas a las temperaturas de 750, 850 y 950 °C se determinó la cinética de oxidación expresada como el cambio en espesor de la capa de óxido con respecto al tiempo de oxidación para el acero TWIP, se muestra en la Figura 4.54.

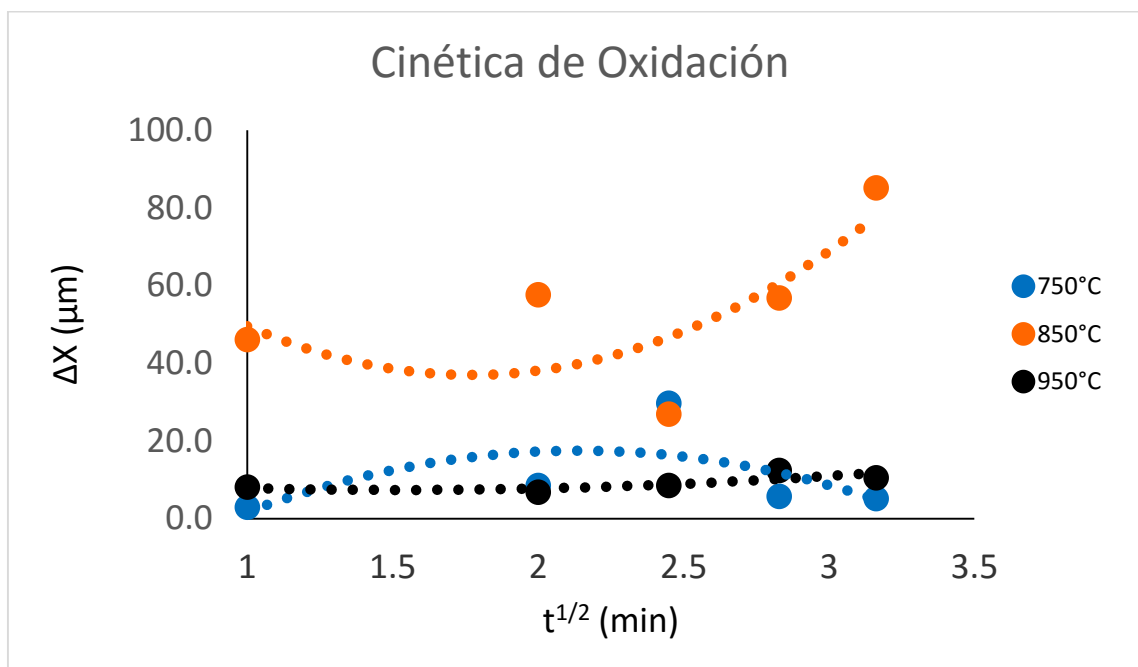


Figura 4.54 Cinética de oxidación de cambio en espesor del acero TWIP.

La cinética de oxidación de cambio en espesor obtenida a las temperaturas de 750, 850 y 950 °C, presenta un comportamiento parabólico, el cual coincide con la el comportamiento de la cinética de oxidación de cambio en masa respecto al área del acero TWIP encontrado en esta investigación.

El espesor promedio de la capa de óxido es de 10.6 μm para la muestra a 750 °C, esto es debido a que esta temperatura no es suficiente para que se formen

espesores de capa mayores. Para la muestra a 850 °C se obtuvo un espesor de óxido promedio de 54.6 μm , esto se debe a que a esta temperatura el proceso de difusión se incrementa y como consecuencia de esto es que la capa de óxido sea de mayor espesor que a 750 °C. Se encontró un comportamiento similar en el estudio realizado por Chen [73] con un acero TWIP con 23% de Mn, al presentarse espesores de capa muy pequeños a temperaturas entre 500 y 800 °C (ver Figura 4.21).

En el caso de la muestra a 950 °C el espesor de capa promedio es de 9.4 μm , el cual es menor al obtenido a 750 y 850 °C, además, la capa de óxido se encuentra separada del sustrato, esto se debe a que la fase $(\text{Al,Mn})_2\text{O}_4$ (espinel Al-Mn) tiene un crecimiento preferencial a la temperatura de 950 °C. La formación de este espinel promueve la de del flujo iónico a través de la capa de óxido y con esto se reduce su crecimiento, probablemente mediante un mecanismo de oxidación selectiva. La oxidación selectiva involucra uno o más elementos de la aleación, los cuales son oxidados preferencialmente. La oxidación puede ser tanto interna como externa, dependiendo de la localización del producto de oxidación [74,75].

En la oxidación externa, los elementos reaccionan con el oxígeno formando una capa de óxido sobre la superficie del metal. En el caso de la oxidación interna, esta toma lugar cuando el oxígeno penetra en la aleación y reacciona con alguno de los elementos, la movilidad de dichos elementos es mucho menor que la del oxígeno, formando un óxido por debajo de la superficie [74,75].

La fase $(\text{Al,Mn})_2\text{O}_4$ tiene un crecimiento por debajo de la superficie del sustrato, la cual presenta un coeficiente de expansión térmica diferente al que tiene la capa de óxido formada por los óxidos de hierro dopados de manganeso, lo que

genera la formación de esfuerzos residuales tanto en la interfase, como en la capa de óxido, lo que provoca el desprendimiento de la capa. Normalmente la oxidación de metales va acompañada de la formación de esfuerzos residuales en la capa de óxido, estos esfuerzos son causados por la diferencia que existe entre el coeficiente de expansión térmica del óxido y el metal [76]. La adhesión de un recubrimiento al sustrato, en este caso la capa de óxido, depende del nivel de esfuerzos residuales que existan en dicho recubrimiento [77].

Las micrografías de las secciones transversales de las muestras a las temperaturas de 750, 850 y 950 °C, a los tiempos de oxidación de 2 a 10 min se muestran en el Apéndice B.

4.2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión de los óxidos formados

En la Figura 4.55 se muestra una micrografía del óxido en polvo del acero TWIP recolectado a 750 °C. En la Figura 4.56 se presentan el patrón de difracción de electrones del punto P₁.

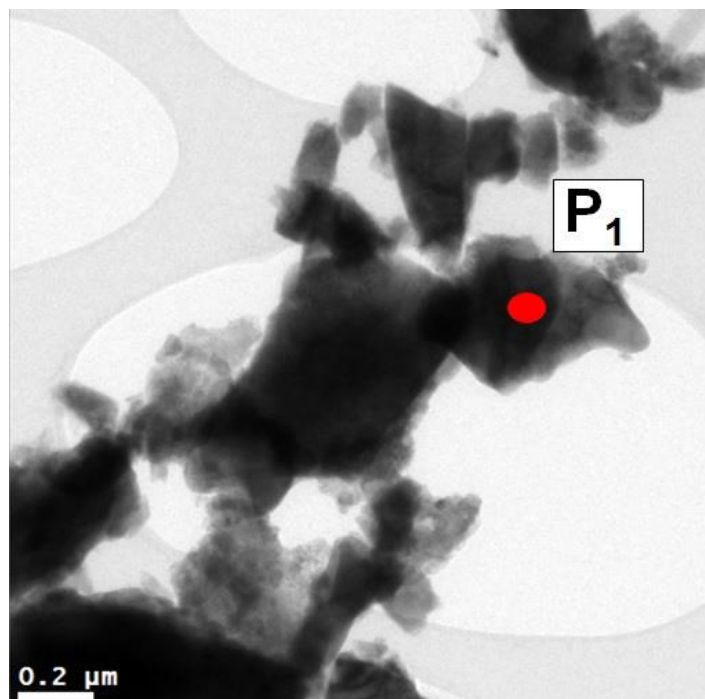


Figura 4.55 Micrografía del óxido en polvo obtenido a 750 °C.

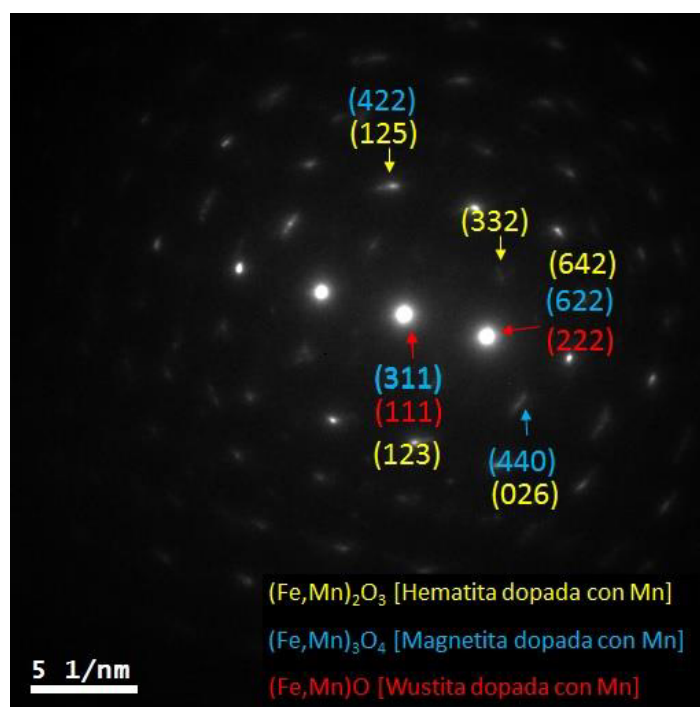


Figura 4.56 Patrón de difracción de electrones del punto P₁ de la Figura 4.60.

El óxido en polvo obtenido a 750 °C muestra dos diferentes morfologías, en una se observan cristales grandes de tono oscuro, en la otra aparecen cristales muy pequeños en un tono claro. Las fases indizadas en el patrón de difracción de electrones para la temperatura de 750°C son $(\text{Fe,Mn})\text{O}$ (Wustita dopada con manganeso), $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$ (Hematita dopada con manganeso) y $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ (Magnetita dopada con manganeso).

En la Figura 4.57 se muestra la micrografía del óxido en polvo del acero TWIP obtenido a 850 °C. En la Figura 4.58 se presentan el patrón de difracción de electrones del punto P_1 .

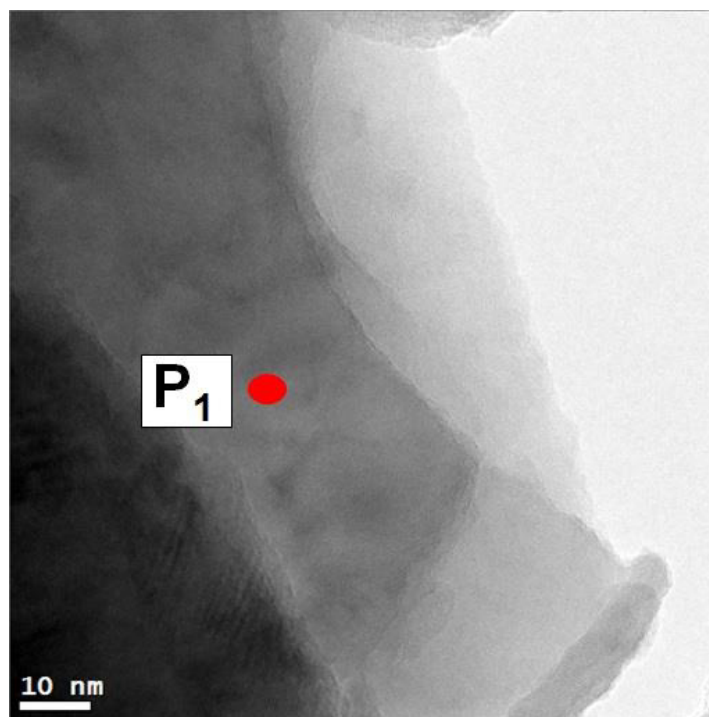


Figura 4.57 Micrografía del óxido en polvo obtenido a 850 °C.

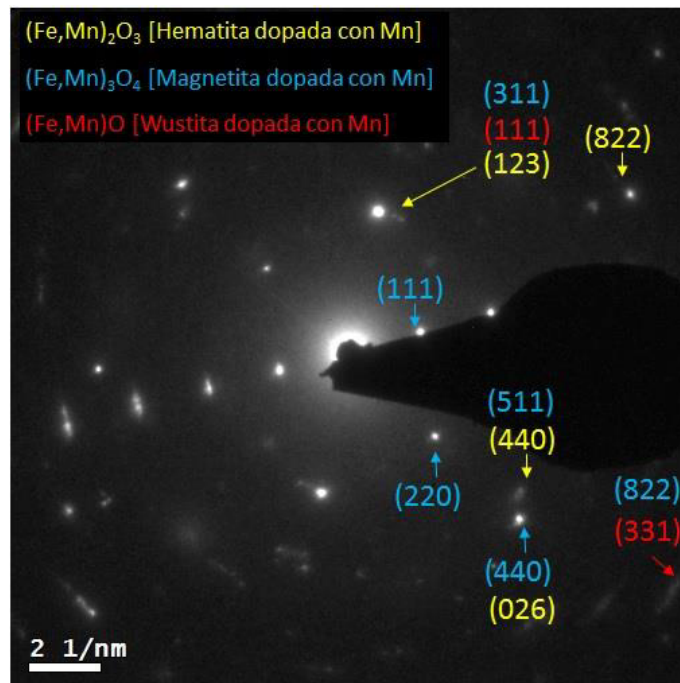


Figura 4.58 Patrón de difracción de electrones del punto P₁ de la Figura 4.62.

El óxido en polvo obtenido de la muestra a 850 °C presenta dos morfologías, en la primera se observan cristales grandes de tono oscuro, en la segunda aparecen cristales muy pequeños en un todo claro. Las fases indizadas en el patrón de difracción de electrones para la temperatura de 850°C son $(\text{Fe,Mn})\text{O}$ (Wustita dopada con manganeso), $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$ (Hematita dopada con manganeso) y $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ (Magnetita dopada con manganeso).

En la Figura 4.59 se muestra la micrografía del óxido en polvo del acero TWIP obtenido a 950 °C. En la Figura 4.60 se presentan el patrón de difracción de electrones del punto P₁.

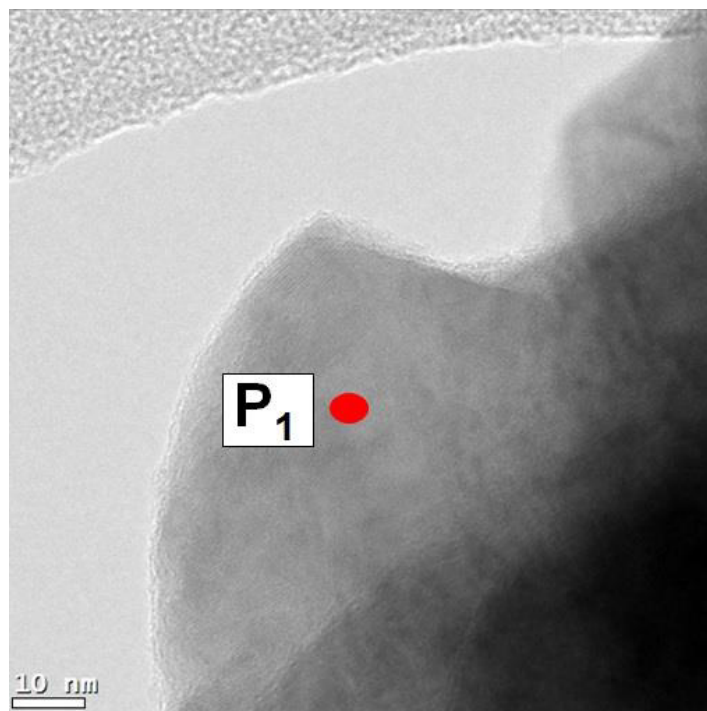


Figura 4.59 Micrografía del óxido en polvo obtenido a 950 °C.

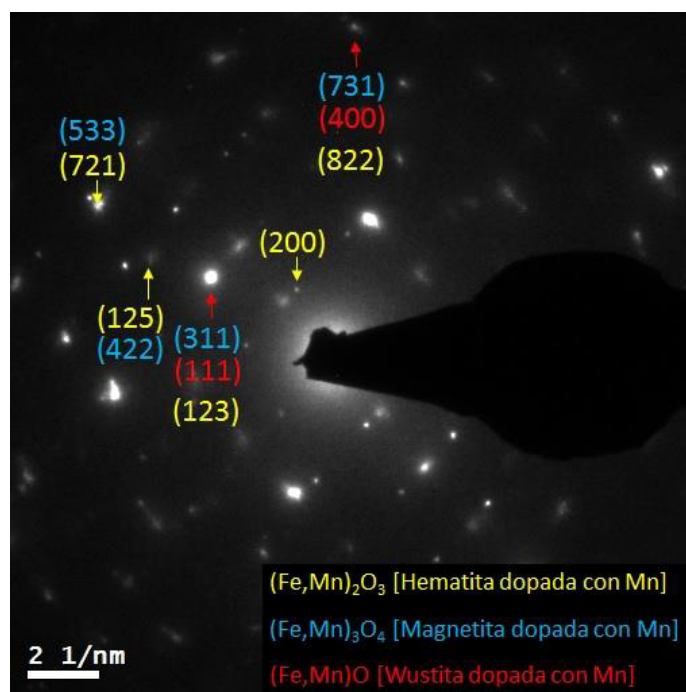


Figura 4.60 Patrón de difracción de electrones del punto P₁ de la Figura 4.64.

El óxido en polvo obtenido de la muestra a 950 °C presenta las morfologías presentes en los óxidos analizados a 750 y 850 °C, una obscura de cristales grandes y una clara de cristales pequeños, a su vez las fases presentes al indizar el patrón de fracción de lectores son las mismas encontradas a las temperaturas de 750 y 850 °C, las cuales son $(\text{Fe,Mn})\text{O}$ (Wustita dopada con manganeso), $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$ (Hematita dopada con manganeso) y $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ (Magnetita dopada con manganeso).

Las micrografías obtenidas del óxido en polvo obtenido a las temperaturas de 750, 850 y 950 °C se muestran en el Apéndice C.

4.2.3 Análisis cristalográfico de los óxidos

4.2.3.1 Difracción de rayos-X

En las Figuras 4.61 y 4.62 se presentan los difractogramas del acero TWIP oxidado a las temperaturas de 750, 850 y 950 °C, estos datos corresponden al análisis del sustrato y al óxido en polvo que fue recolectado de las muestras respectivamente.

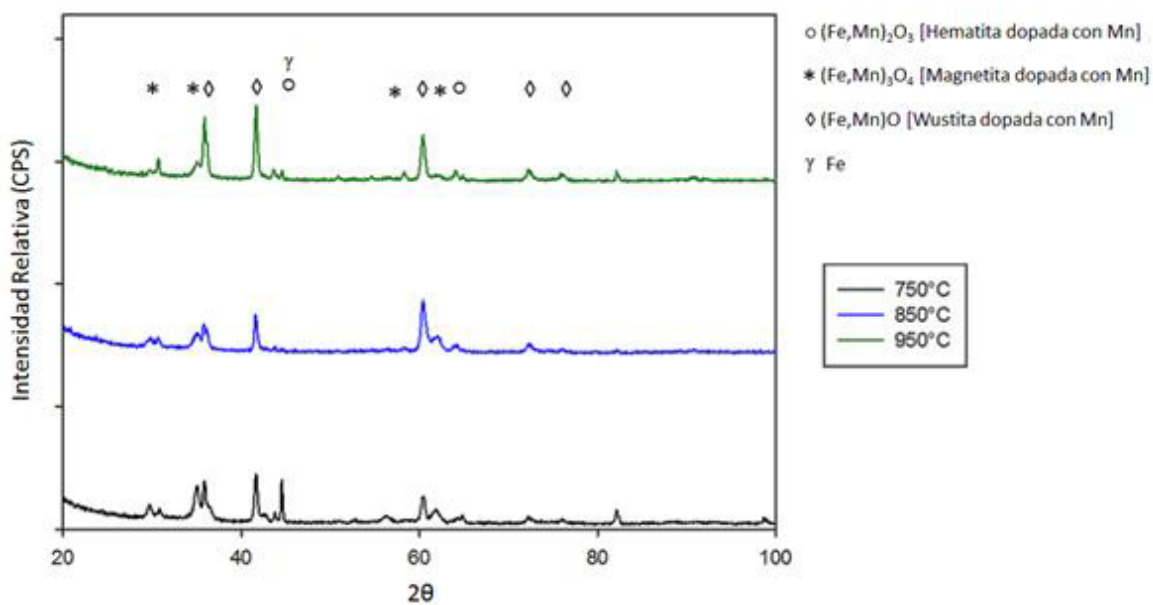


Figura 4.61 Difractograma del sustrato oxidado a 1 hora a las temperaturas de 750, 850 y 950 °C.

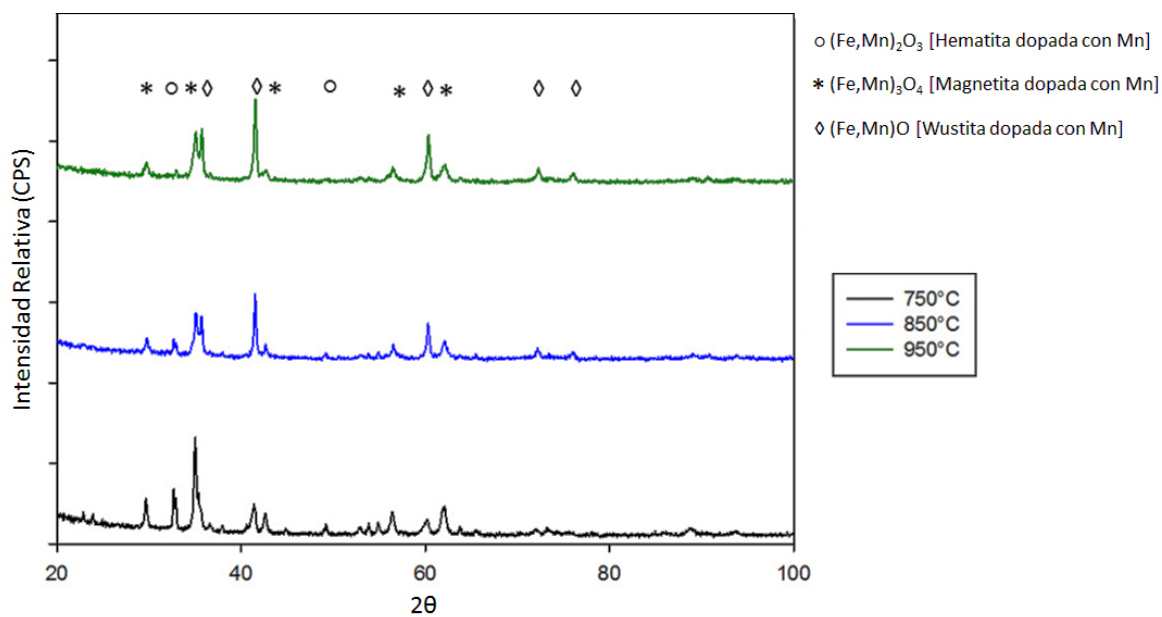


Figura 4.62 Difractograma del óxido recolectado a 1 hora a las temperaturas de 750, 850 y 950 °C.

Las fases presentes durante la oxidación del acero TWIP a las temperaturas de 750, 850 y 950 °C son la $(\text{Fe,Mn})\text{O}$ (Wustita dopada con manganeso), $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$ (Hematita dopada con manganeso) y $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ (Magnetita dopada con manganeso), las cuales aparecen en el sustrato y el óxido en polvo. Además, en el análisis realizado al sustrato aparece una señal relacionada con la austenita (γ) en la muestra a 750 °C, esto es debido a que la capa de óxido se desprende del sustrato y a esta temperatura corresponde a un menor crecimiento de la capa de óxido de acuerdo a los datos señalados en la cinética de oxidación, que para este acero fue la menos rápida. Debido a esto, los productos de oxidación en la superficie son muy pocos y por lo tanto se produce la difracción del hierro.

Wilson y Chen [78] reportaron la formación de la fase $(\text{Fe,Mn})\text{O}$ en su investigación, al recocer un acero de bajo carbono con 0.33% de Mn a 700 °C en un horno tubular con atmosfera de mezcla de gases. En la Figura 4.63 se muestra el difractograma de las posiciones angulares para dicho acero, realizando una comparación con los difractogramas obtenidos en la presente investigación, los ángulos de difracción que coinciden para la fase $(\text{Fe,Mn})\text{O}$ son 36°, 42° y 61°

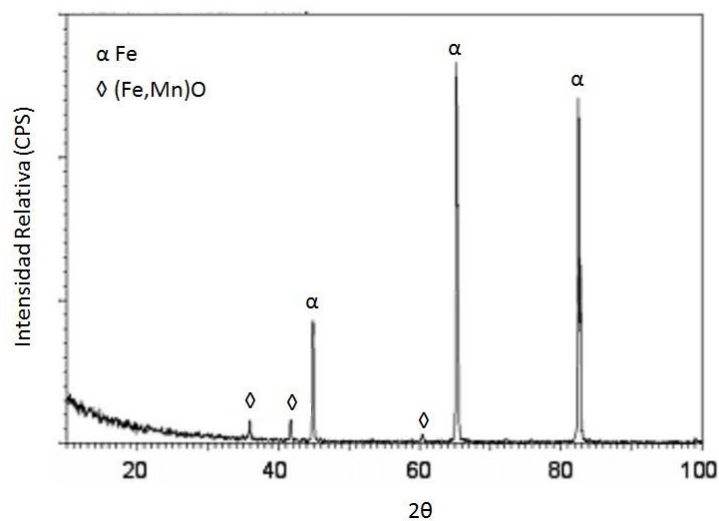


Figura 4.63 Difractograma que muestra las posiciones angulares de la wustita dopada con manganeso [78].

Yulianto y colaboradores [79] en su investigación reportan la presencia de la fase $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$, al utilizar óxidos de hierro y manganeso como precursores para materiales magnéticos. En la Figura 4.64 se muestra el difractograma de las posiciones angulares donde aparece la hematita dopada con manganeso, los ángulos de difracción para dicha fase, que coinciden con los obtenidos en el presente trabajo son 33°, 49° y 54°.

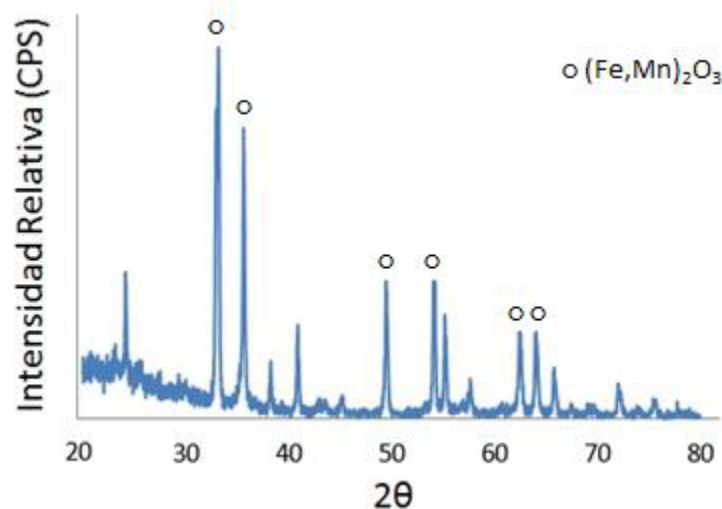


Figura 4.64 Difractograma que muestra las posiciones angulares de la hematita dopada con managaneso [79].

Ren y colaboradores [80] reportan la presencia de la fase $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ al utilizar óxidos de hierro y manganeso como catalizadores, en la Figura 4.65 se muestra el difractograma de las posiciones angulares correspondiente para dicha fase, los ángulos de difracción 32° , 37° , 39° y 56° , los cuales se presentan con un desfase aproximadamente de 2° en comparación a los obtenidos en la presente investigación, esto puede ser debido al uso de radiación diferente a la emitida por un filamento de cobre.

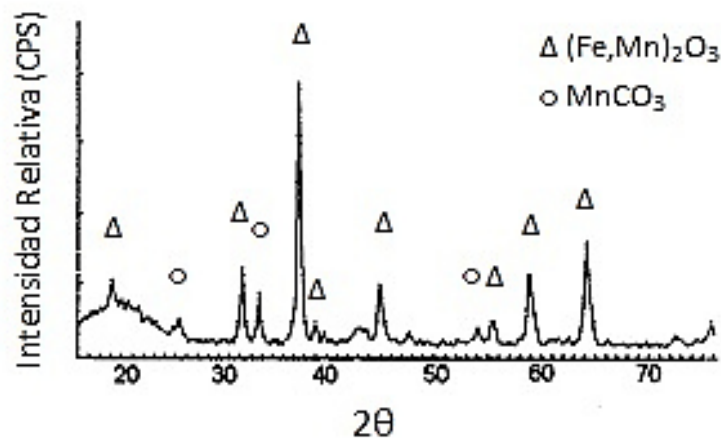


Figura 4.65 Difractograma que muestra las posiciones angulares de la magnetita dopada con manganeso [80].

4.3 Corrosión en Ambiente Marino del Acero TWIP Laminado en Caliente, Laminado en Frío y Recocido y Evaluación de sus Propiedades

4.3.1 Polarización lineal

En la Figura 4.66 se presenta las curvas de polarización lineal obtenidas para el acero TWIP laminado en caliente y laminado en frío con deformaciones del 10, 25, 40 y 48%, antes y después de un proceso de recocido.

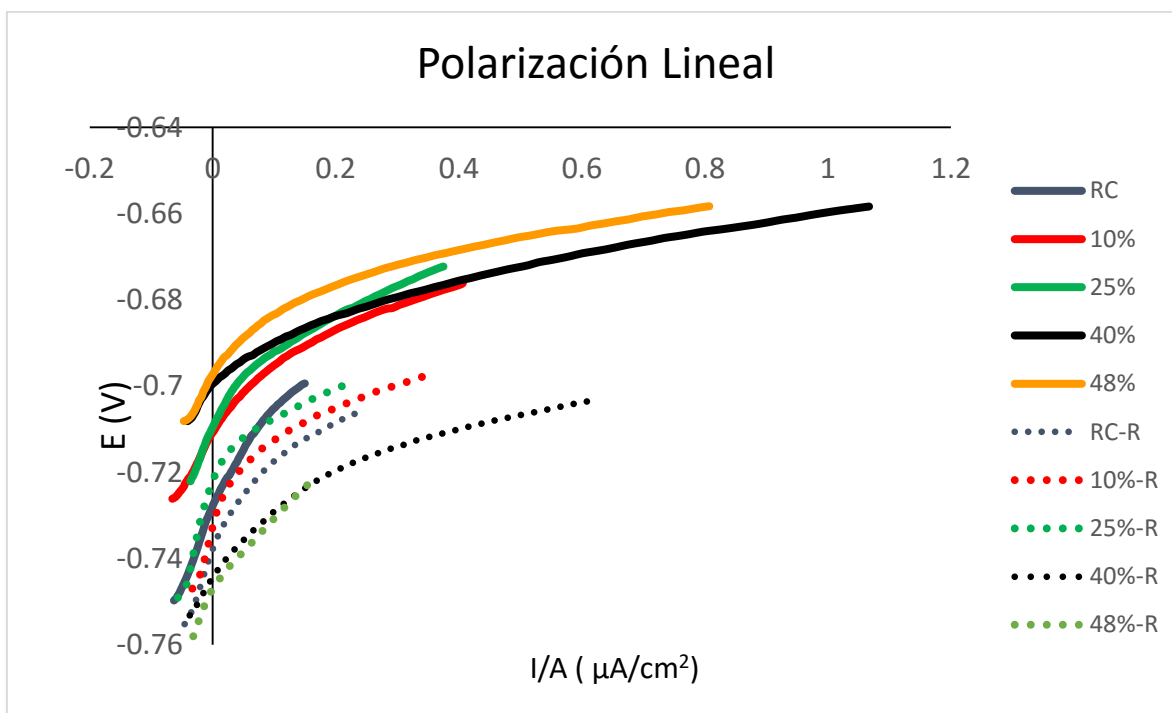


Figura 4.66 Curvas de polarización lineal del acero TWIP.

En la Tabla 24 y 25 se presentan las propiedades electroquímicas del acero TWIP obtenidas de las curvas de polarización lineal.

Tabla 24. Propiedades electroquímicas del acero TWIP deformado					
	Laminado en caliente	10% def	25% def	40% def	48% def
Resistencia a la polarización (Ω)	359	356	214	103	159
Potencial de Corrosión (mV)	-728.29	-709.49	-707.30	-696.96	-694.40
Densidad de Corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	90.87	181.64	186.28	443.20	254.95
Velocidad de Corrosión (mm/año)	0.98	1.96	2.01	4.77	2.75

Tabla 25. Propiedades electroquímicas del acero TWIP recocido					
	Laminado en caliente	10% def	25% def	40% def	48% def
Resistencia a la polarización (Ω)	352	279	279	122	215
Potencial de Corrosión (mV)	-736.92	-732.68	-725.68	-473.30	-748.66
Densidad de Corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	74.04	93.49	74.20	213.49	144.70
Velocidad de Corrosión (mm/año)	0.80	1.01	0.80	2.30	1.56

Para el acero TWIP en su condición de laminado en caliente el potencial de corrosión (E_{corr}) es de -728.29 mV y la densidad de corriente (I_{corr}) es de 90.87 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Hamada [81] realizó estudios de corrosión electroquímica a un acero TWIP con 25% de Mn, en una solución de 3.5% NaCl, reportó que para este acero el E_{corr} es de -816 mV y el I_{corr} es de 28 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), siendo valores similares a los encontrados en esta investigación. La resistencia a la polarización (R_p) del acero TWIP en su condición de laminado en caliente es de 359 Ω , le corresponde la menor velocidad de corrosión (C_R), su valor es de 0.98 mm/año.

4.3.2 Velocidad de corrosión

En la Figura 4.67 se muestra la velocidad de corrosión para el acero TWIP laminado en caliente y con diferentes porcentajes de reducción en frío, antes y después de recocido.

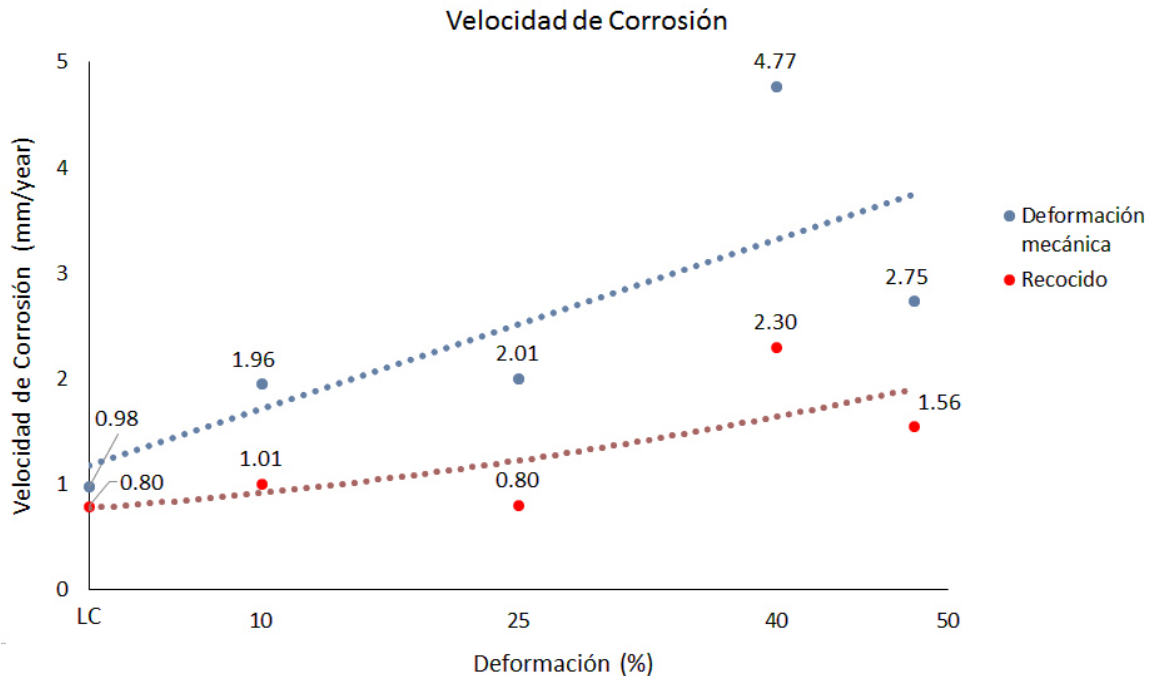


Figura 4.67 Velocidad de corrosión del acero TWIP.

La información que se presenta en la Figura 4.67 sugiere que la velocidad de corrosión del acero TWIP se incrementa conforme aumenta el grado de reducción en frío. Además, se puede observar que, después de someter el acero a un tratamiento de recocido, la velocidad de corrosión disminuye respecto al grado de reducción del material. Esto puede relacionarse con el tamaño de grano del material el cual tiene papel importante en la velocidad de corrosión, ya que, los límites de grano actúan como barreras físicas para el desarrollo de fenómenos de corrosión y entre más pequeño sea el tamaño de grano, existirán mayores fronteras de grano y como consecuencia será menor la velocidad de corrosión [82,83]. En términos de resistencia a la corrosión este fenómeno puede ser considerado análogo a la relación Hall-Petch donde el esfuerzo de cedencia es inversamente proporcional al tamaño de grano [84,85].

Conforme se aumenta el grado de reducción en frío, la microestructura modifica su forma, formando cristales alargados como producto del laminado, de esta manera la velocidad de corrosión aumenta, después del tratamiento de recocido la microestructura toma una forma más fina y pequeña disminuyendo la velocidad de corrosión y haciendo más resistente a la corrosión al acero TWIP.

4.3.3 Morfología del acero TWIP sometido a corrosión por ambiente marino

En la Figuras 4.68 se muestra una micrografía de acero TWIP con 40% de reducción en frío, después de la prueba de corrosión.

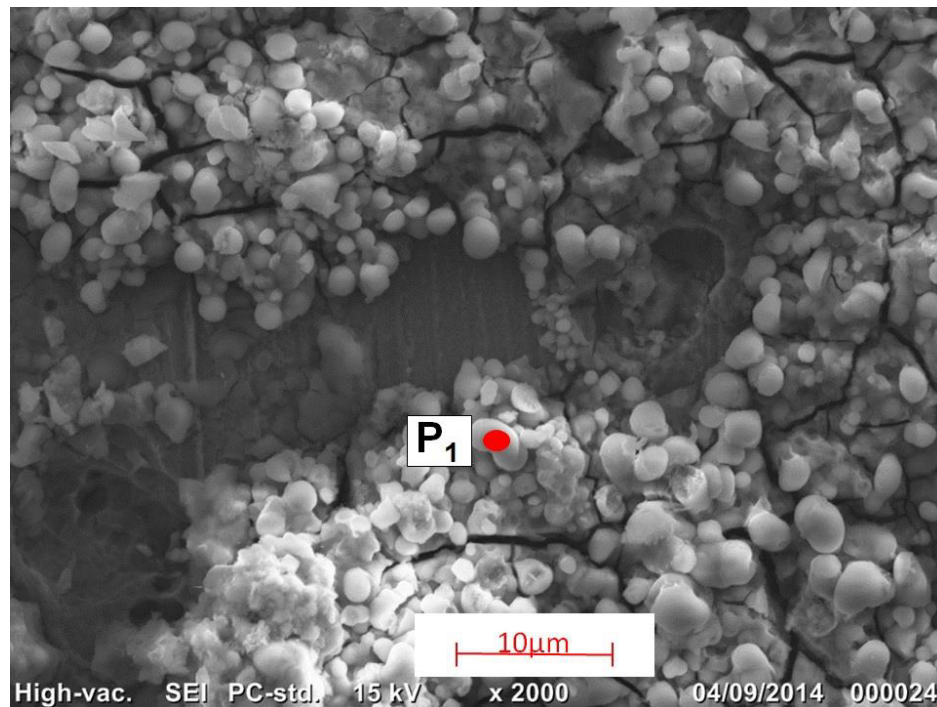


Figura 4.68 Micrografía de la superficie corroída del acero TWIP con 40% de reducción.

En la Figura 4.69 se muestra la micrografía del punto P1 a 100000 magnificaciones.

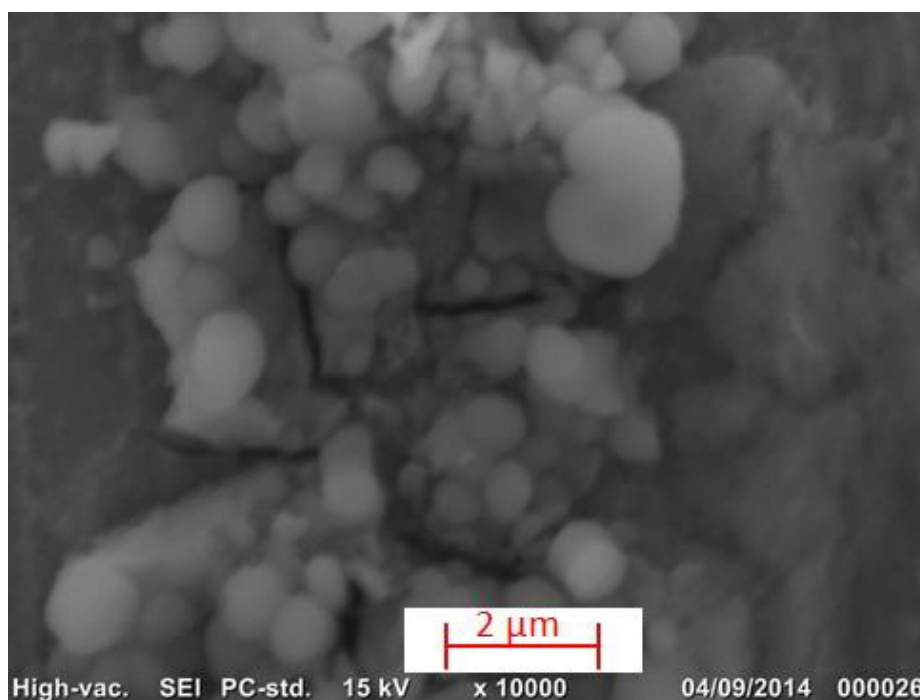


Figura 4.69 Micrografía del punto P₁ a 100000x de la Figura 4.68.

La morfología de los productos de corrosión consiste en una capa de tono gris que crece sobre la superficie del sustrato y sobre esa capa crecen nódulos de tono blanco. Al igual que en la oxidación a alta temperatura el acero TWIP presenta nanoestructuras de óxidos. Opiela y colaboradores [86] utilizaron un acero TWIP con 24.4% de Mn, dicho acero fue sometido a pruebas de corrosión, fue sumergido durante 24 horas en una solución de 3.5% NaCl y además se sometió a un ensayo de corrosión electroquímica con la misma solución para simular el efecto del ambiente marino, en la Figura 4.70 se muestra una micrografía del acero en ambas condiciones de análisis, donde se aprecian productos de corrosión y desgaste muy parecidos a los encontrados en esta investigación.

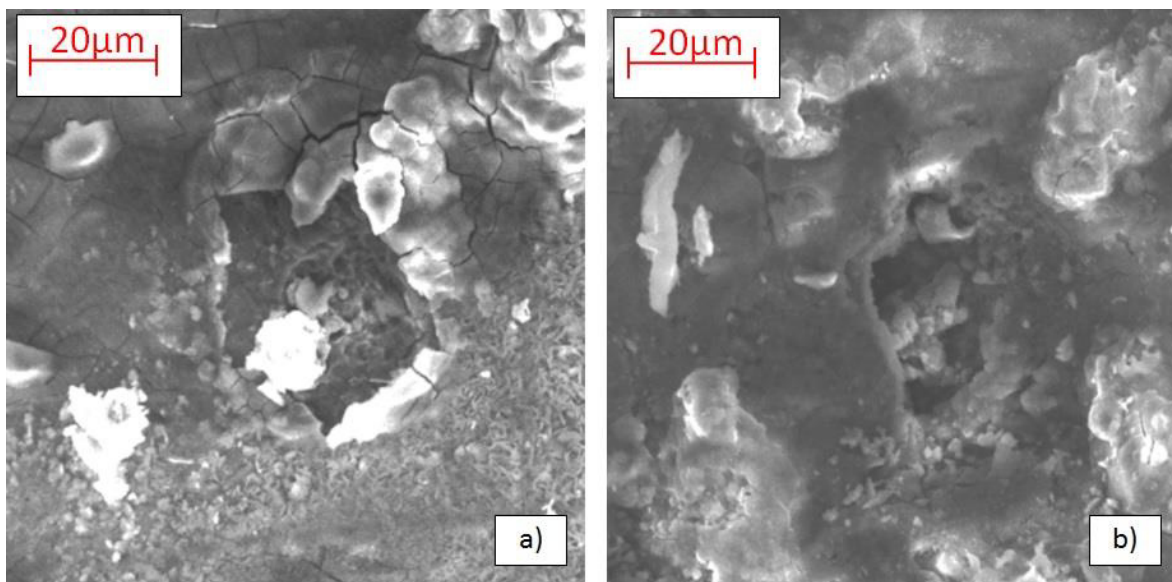


Figura 4.70 Micrografía del acero TWIP con 24.4% de Mn sometido a pruebas de corrosión a) por inmersión y b) electroquímica [86].

En la Figuras 4.71 se muestra una comparativa de las superficies del acero TWIP con 40% de reducción en frío, con y sin el tratamiento de recocido, después de la prueba de corrosión.

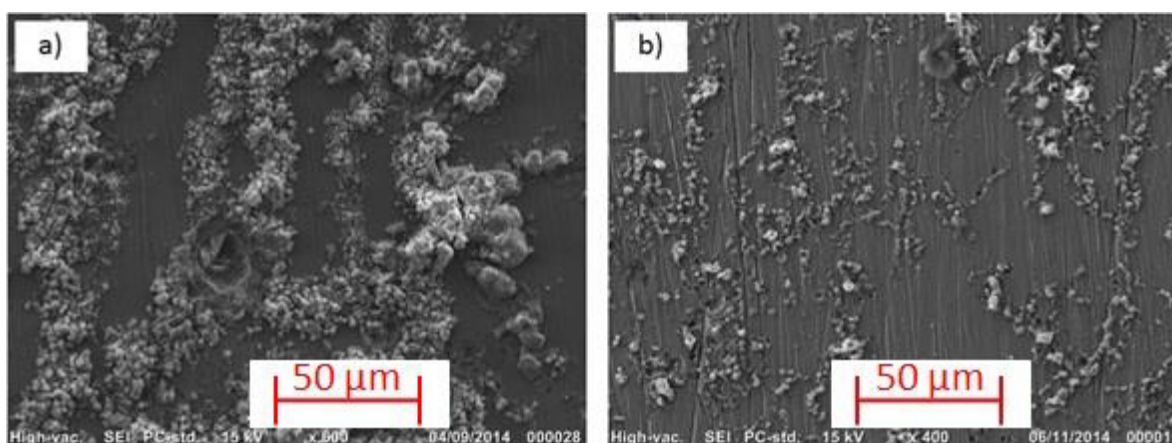


Figura 4.71 Acero TWIP corroído con 40% de reducción a) sin recocido y b) con recocido.

La cantidad de los productos de corrosión son mayores en la muestra que no tiene el tratamiento de recocido, lo cual muestra una mayor velocidad de corrosión y por lo tanto una menor resistencia a la corrosión.

Las micrografías obtenidas en las pruebas de corrosión del acero TWIP con diferentes grados de reducción, antes y después de recocido se muestran en el Apéndice D.

4.4 Decapado del acero TWIP después de oxidación a alta temperatura y determinación de la cinética de decapado por gravimetría

4.4.1 Cinética de decapado por gravimetría

En la Figura 4.72 se muestran las curvas de cinética de decapado del acero TWIP oxidado a las temperaturas de 750, 850 y 950 °C durante 10 min, las curvas fueron obtenidas en tiempos de decapado máximos de 5 min.

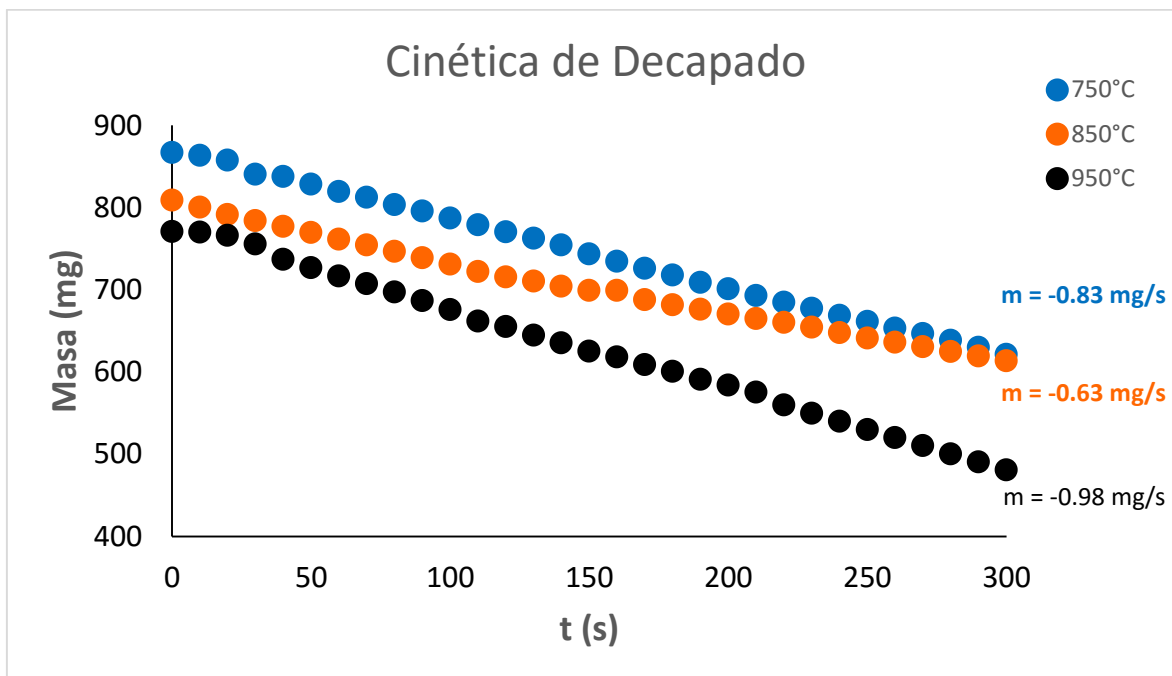


Figura 4.72 Cinética de decapado del acero TWIP.

En la gráfica de la cinética de decapado, la pendiente (m), representa la velocidad de remoción de óxido (mg/s). De la gráfica se puede observar que la velocidad de decapado para la muestra de 750 °C es de -0.83 mg/s, para la muestra de 850 °C la velocidad de decapado es de -0.63 mg/s y para la muestra de 950 °C le corresponde una velocidad de decapado de -0.98 mg/s. La velocidad de decapado presenta un comportamiento inverso al indicado en la cinética de oxidación, donde las velocidades de decapado mayores corresponden a las muestra de 750 y 950 °C, las cuales tienen la menor ganancia en masa, con espesores de capa de óxido promedio de 10.6 μm y 9.4 μm respectivamente, la velocidad de decapado menor, pertenece a la muestra de 850 °C, la cual tiene mayor ganancia en masa, con un espesor de capa de óxido promedio de 54.6 μm (ver Figura 4.20).

4.4.2 Morfología superficial del acero TWIP decapado por microscopia óptica

En la Figuras 4.73, 4.74 y 4.75 se presentan las micrografías de las muestras oxidadas a temperaturas de 750, 850 y 950 °C durante 10 min, después de 5 min en el baño de decapado.

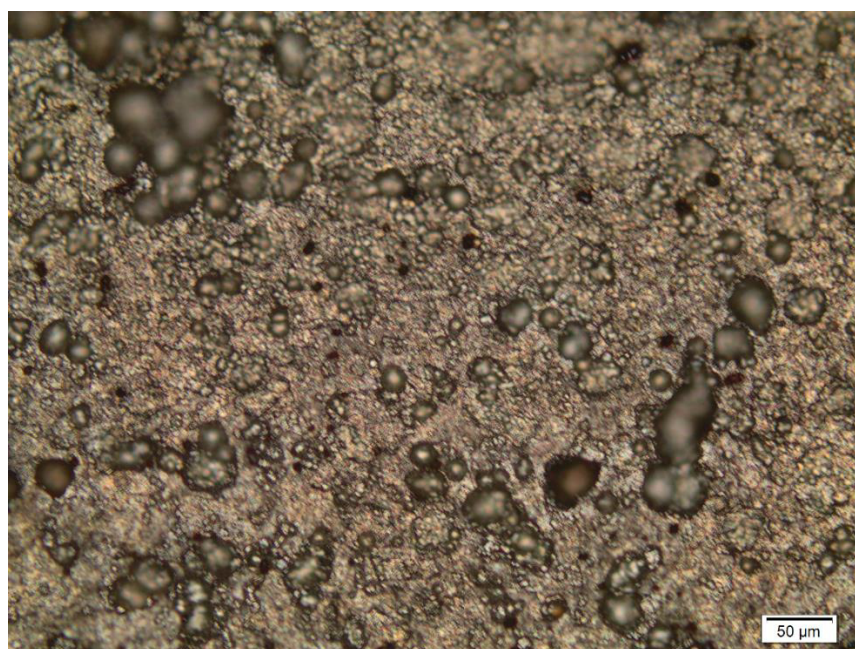


Figura 4.73 Micrografía de la muestra oxidada a 750 °C y decapada.

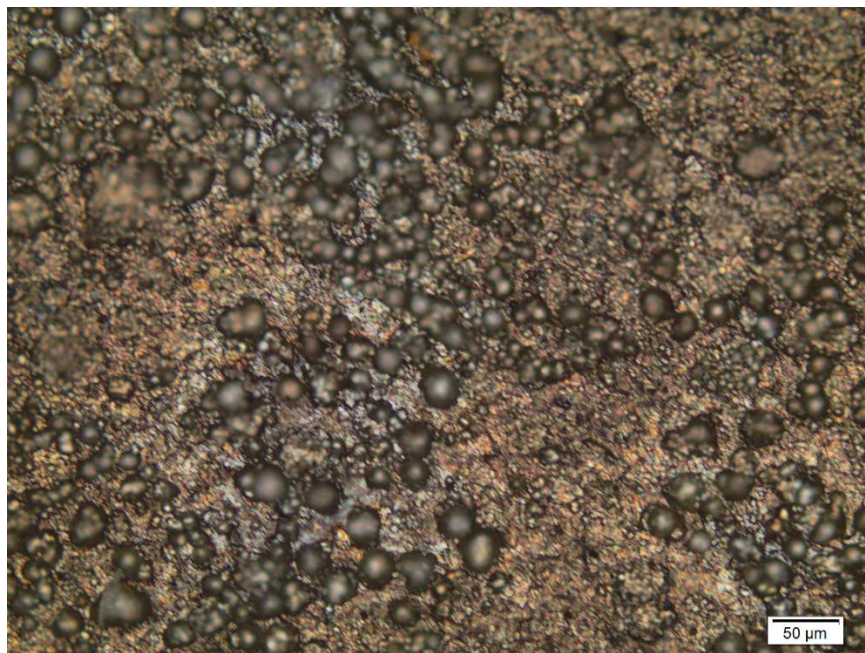


Figura 4.74 Micrografía de la muestra oxidada a 850 °C y decapada.

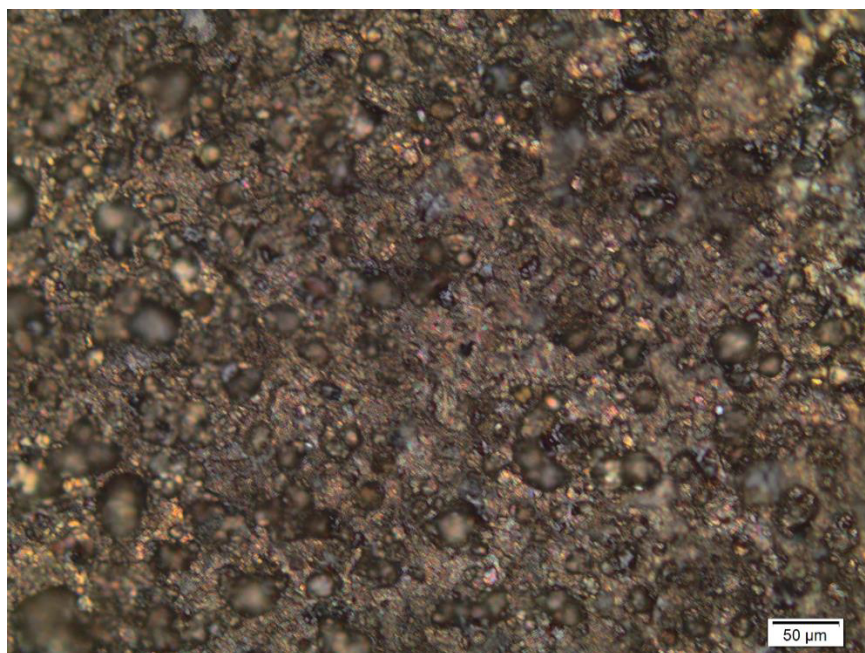


Figura 4.75 Micrografía de la muestra oxidada a 950 °C y decapada.

La superficie de las muestras de 750 y 950 °C presentan una cantidad menor de poros que la muestra de 850 °C, después del baño de decapado, la menor porosidad en la superficie corresponde las muestras que tiene mayor velocidad de decapado y a su vez los espesores de capa menores. Con la finalidad de profundizar el análisis de la superficie del acero TWIP después de decapado se realizó un estudio mediante el microscopio confocal.

4.4.3 Topografía del acero decapado mediante microscopia confocal

En las figuras 4.76, 4.77 y 4.78 se muestra el perfil de rigurosidad obtenido para las muestras oxidadas a 750, 850 y 950 °C durante 10 min, después de 5 min en el baño de capado.

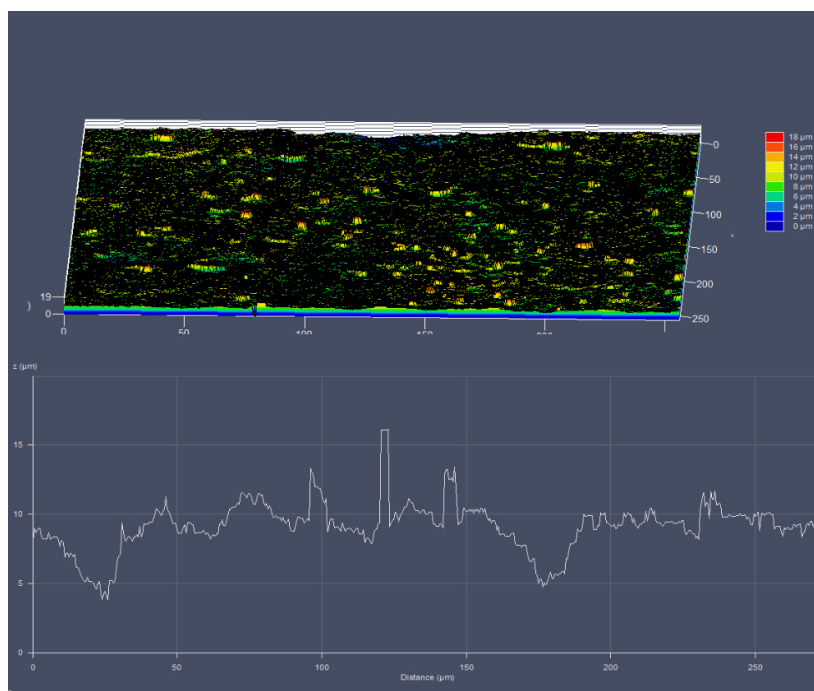


Figura 4.76 Perfil de rugosidad de la muestra oxidada a 750 °C y decapada.

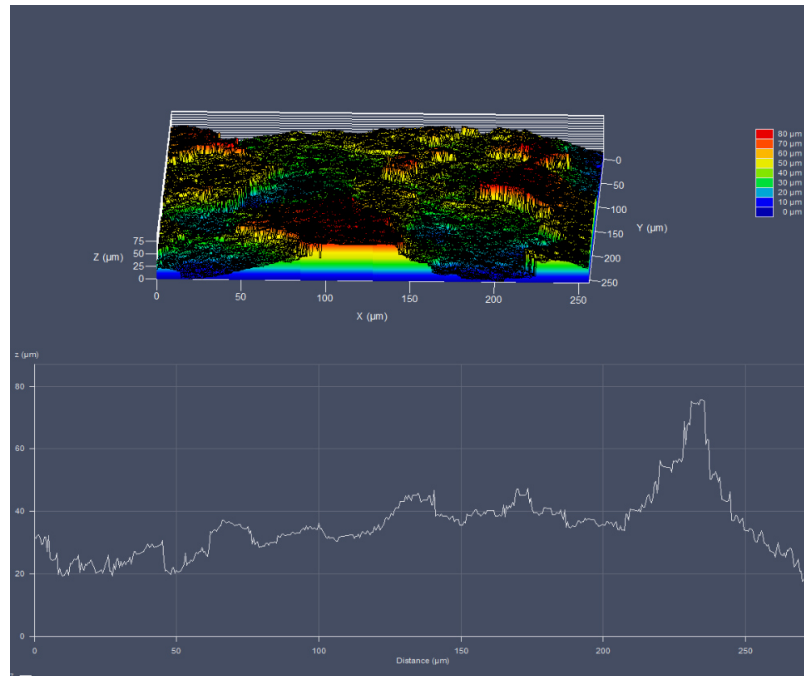


Figura 4.77 Perfil de rugosidad de la muestra oxidada a 850 °C y decapada.

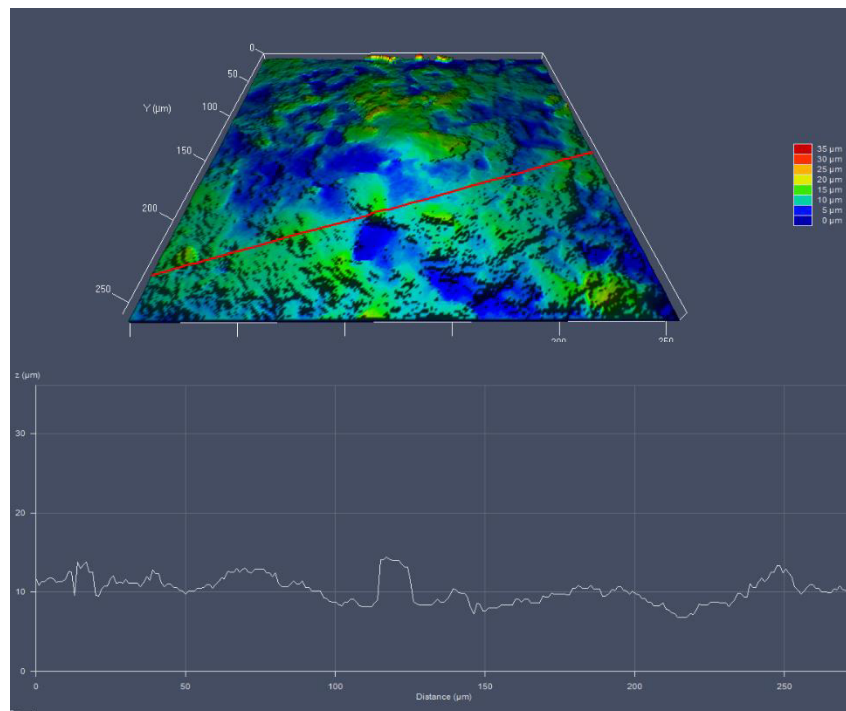


Figura 4.78 Perfil de rugosidad de la muestra oxidada a 950 °C y decapada.

En la Figura 4.79 se muestra el análisis completo de rugosidad para las muestras oxidadas a temperaturas de 750, 850 y 950 °C durante 10 min, después de estar en el baño de decapado 1, 3 y 5 min.

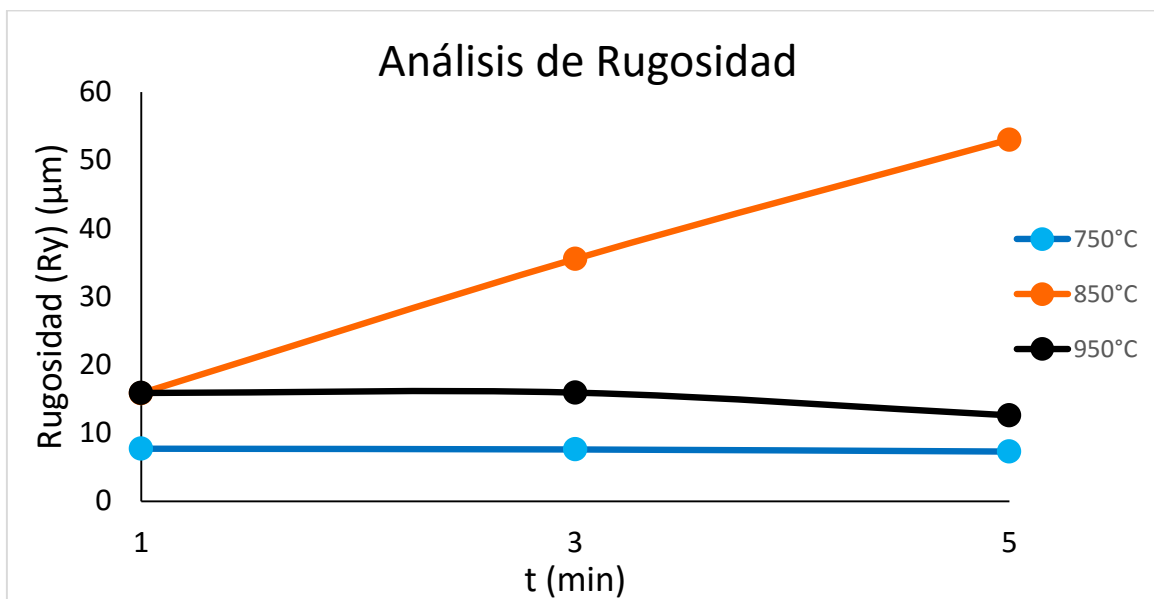


Figura 4.79 Análisis de rugosidad de las muestras oxidadas a 750, 850 y 950 °C y decapadas.

Los valores de rugosidad (Ry) menores corresponden a las muestra de 750 y 950 °C, el valor promedio en estas condiciones es de 7.5 μm y 15.9 μm respectivamente, los cuales corresponden a las muestras que tiene mayor velocidad de decapado y a su vez los menores espesores de capa de óxido, en el caso de la muestra de 850 °C el valor promedio de rugosidad es de 53 μm , siendo la muestra con menor velocidad de decapado y con el mayor espesor de capa.

Los perfiles de rugosidad para las muestras de 750, 850 y 950 °C a tiempos de 1 a 5 min se muestran en el Apéndice E.

4.5 Galvanizado del Acero TWIP Lamiando en Frío y Evaluación de sus Propiedades

4.5.1 Morfología del galvanizado por microscopia electrónica de barrido

En la Figura 4.80 se presenta una micrografía del acero TWIP galvanizado en su condición de laminado en caliente, en la Figura 4.81 se muestra una micrografía del acero galvanizado con 40% de reducción por laminado en frío, en las Figuras 4.82 y 4.83 se presentan los espectros de composición química de los puntos P₁ y P₂ respectivamente.

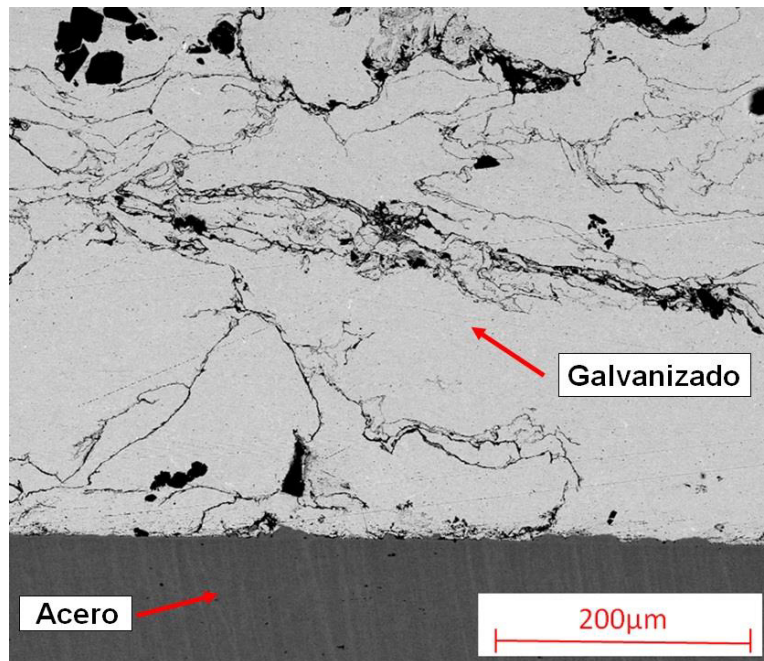


Figura 4.80 Micrografía del acero TWIP galvanizado en su condición de laminado en caliente.

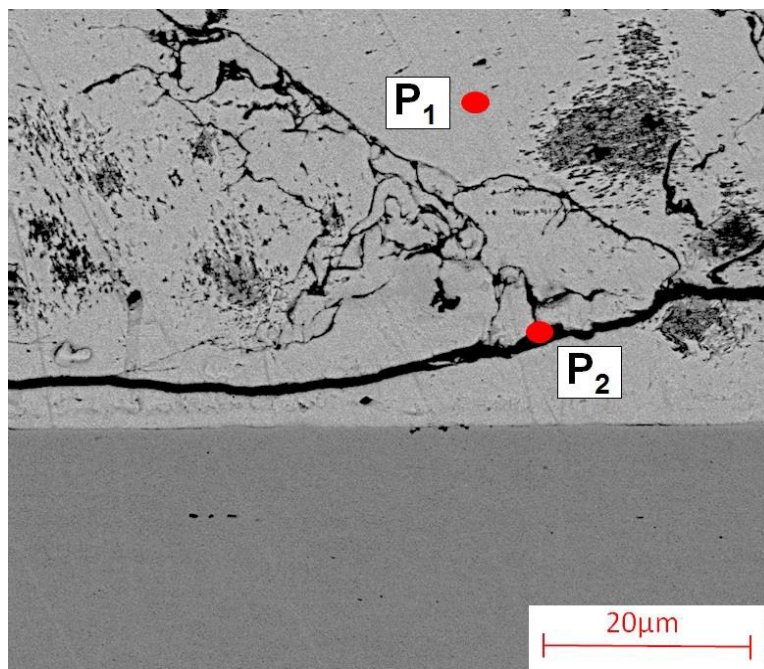


Figura 4.81 Micrografía del acero TWIP galvanizado con reducción en frío del 40%.

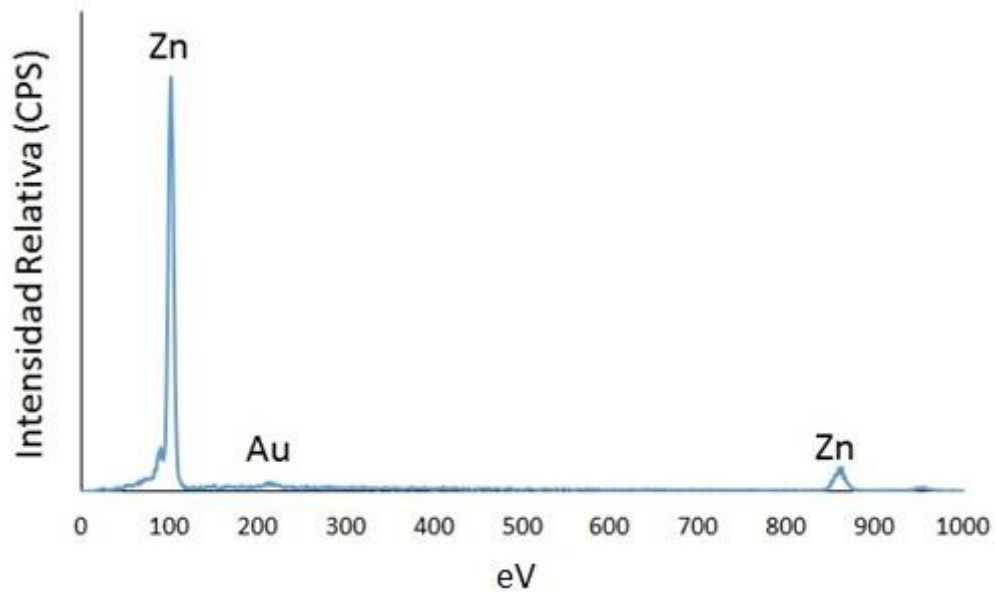


Figura 4.82 Espectro de composición química del punto P₁ de la Figura 4.81.

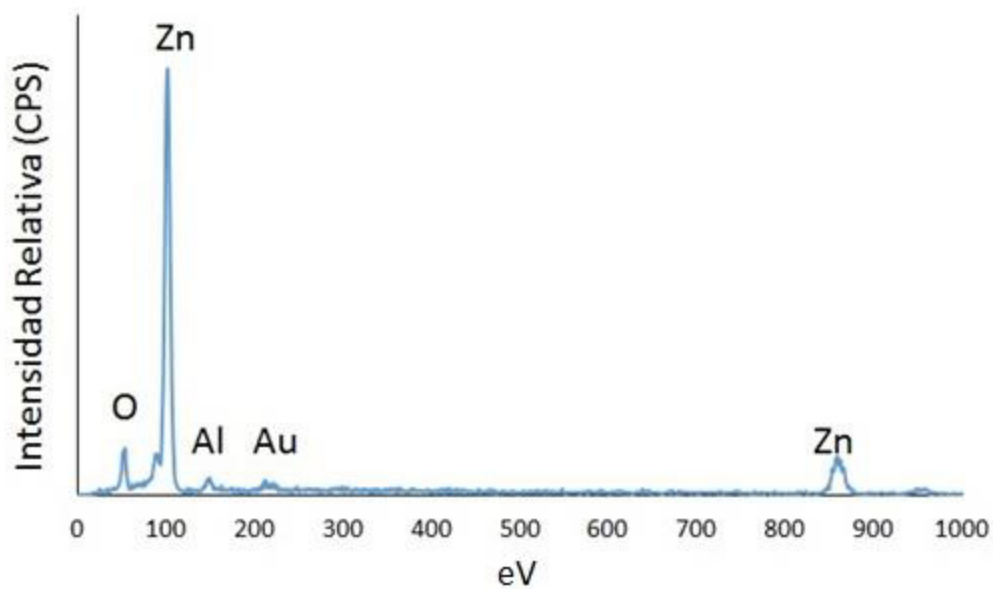


Figura 4.83 Espectro de composición química del punto P₂ de la Figura 4.81.

En la micrografía del acero TWIP galvanizado en su condición de laminado en caliente y laminado en frío con 40% de reducción se observan dos fases presentes en el recubrimiento, una de tono claro, que corresponde al Zn y la otra fase, de tono oscuro, está conformada de óxido de zinc. El acero TWIP no muestra una completa adhesión del recubrimiento de Zn, el cual solo permaneció en algunas partes de las muestras, esto se debe a la baja mojabilidad de la muestra en el baño de zinc, dichas partes fueron analizadas. Béal [62] realizó un estudio con un acero TWIP con 22% de Mn sometiéndolo a un baño de zinc, el material solo se recubrió parcialmente como se muestra en la Figura 4.84

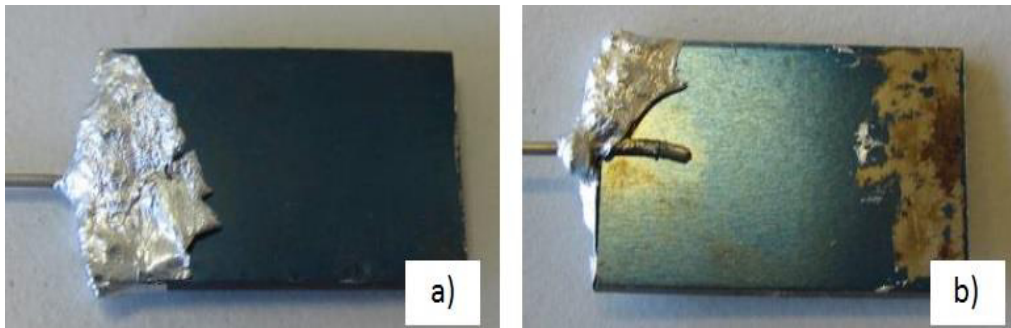


Figura 4.84 Acero TWIP con 22% Mn galvanizado lado a) frontal y b) posterior [62].

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Un experto es una persona que ha cometido todos los errores que pueden hacerse en un campo muy estrecho.

Niels Bohr

- El acero TWIP laminado en caliente bajo condiciones de tensión presenta un esfuerzo de 1159 MPa, a una deformación de 0.5 y el acero en su condición de laminado en frío presenta un esfuerzo de 1670 MPa, a una deformación de 0.06, lo que puede ser debido al movimiento de dislocaciones como consecuencia de la deformación en frío. Respecto al valor de la dureza Vickers para ambas condiciones es de 559 HV.
- El acero TWIP laminado en frío tiene un valor de microdureza de 602 HV y el acero recocido presenta una dureza de 314 HV, la disminución de la dureza sugiere la recristalización de la microestructura debido al tratamiento de recocido.
- El acero TWIP laminado en caliente después del tratamiento de recocido presenta el mayor tamaño de grano ($6.94\ \mu\text{m}$) y para el acero con 48% de deformación le corresponde el menor tamaño de grano (4.66).

- El acero TWIP con diferentes porcentajes de deformación, antes y después de recocido, los planos cristalográficos presentes durante el análisis de rayos-X, son los {111}, {200}, {220}, {311} y {222}, los cuales son correspondiente a la fase austenita, lo que indica que no se presenta una transformación de fase inducida por la deformación en frío, esto es debido a que el maclaje no es una transformación de fase, sino un problema mecánico.
- El acero TWIP presenta una cinética de oxidación de tipo parabólica a las temperaturas de 750, 850 y 950 °C para tiempos muy cortos de oxidación, lo cual sugiere que la difusión de iones metálicos controla el proceso de oxidación, las fases presentes en la capa de óxido son (Fe,Mn)O (Wustita dopada con manganeso), (Fe,Mn)₂O₃ (Hematita dopada con manganeso) y (Fe,Mn)₃O₄ (Magnetita dopada con manganeso).
- El espesor promedio de la capa de óxido a 750 °C es de 10.6 μm, esto se debe a que la temperatura no es suficiente para la formación de espesores de capa mayores. A 850 °C el espesor promedio de la capa es de 54.6 μm. A 950 °C el valor promedio de la capa es de 9.4 μm, debido a la formación preferencial de la fase (Al,MN)₂O₄ por debajo de la superficie del sustrato, lo cual impide el crecimiento de la capa de óxidos base hierro.
- La velocidad de corrosión del acero TWIP en ambiente simulado del tipo marino se incrementa conforme aumenta el grado de deformación, alcanzado un valor de hasta 4.77 mm/año. Después de recocer el acero, la velocidad de corrosión disminuye respecto al grado de deformación del material, alcanzando un valor de hasta 2.30 mm/año. Este fenómeno se debe a la reducción de los esfuerzos internos por el tratamiento de recocido.

- El acero TWIP oxidado a las temperaturas de 750 y 950 °C presentan las velocidades de decapado más altas, que son de -0.83 mg/s y -0.98 mg/s respectivamente, a 850 °C la velocidad de decapado es de -0.63 mg/s. Las velocidades de decapado mayores corresponden a los espesores menores de capa de óxido. Lo anterior se debe a que en el baño de decapado se requiere un tiempo menor para la remoción de capas de óxido más delgadas.
- La rugosidad más baja del acero TWIP corresponde a las temperaturas de oxidación de 750 y 950 °C, el valor promedio es de 7.5 μm y 15.9 μm respectivamente, a 850 °C la rugosidad promedio es de 53 μm . Los valores de rugosidad menores corresponden a las velocidades mayores de decapado, ya que las muestras requieren de un tiempo menor en contacto con la solución de decapado, esto tiene como consecuencia una condición más homogénea en la superficie del acero.
- El recubrimiento de zinc no presenta una completa adhesión al acero TWIP, recubriéndolo de manera parcial, debido a que los óxidos formados impiden la adhesión del recubrimiento al sustrato. Dentro de la capa de zinc se presenta una fase de óxido de zinc.

Además, se recomienda para continuar con la línea de investigación sobre de caracterización de propiedades mecánicas, comportamiento a la oxidación, calidad superficial, galvanizado y resistencia a la corrosión de acero TWIP realizar como trabajo futuro las siguientes actividades:

- Determinar el comportamiento a la oxidación de acero TWIP a las reducciones de 10, 25, 40 y 48%, antes y después de tratamiento de recocido.

- Estudiar el comportamiento a la oxidación y la resistencia a la corrosión del acero TWIP en diferentes atmósferas y caracterizar los productos de corrosión.
- Diseñar un cámara de galvanizado con atmosfera inerte para evaluar la calidad de la capa de zinc y el estudio de las fases presentes en el recubrimiento.
- Realizar un análisis de simulación para determinar el comportamiento a la compresión del acero TWIP al momento del impacto de un automóvil.
- Elaborar un estudio utilizando diferentes métodos de soldadura en aceros TWIP, además de determinar los cambios microestructurales ocasionados.
- Utilizar diferentes grados de acero TWIP, con el objetivo de determinar si tienen mejores propiedades mecánicas, presentan mejor calidad superficial y mayor resistencia a la corrosión, que sean de utilidad para aplicaciones automotrices. Se sugieren aceros con contenidos de manganeso de 20, 25 y 30%, con diferentes grados de deformación en frío.

CAPÍTULO 6

REFERENCIAS

No tengo talentos especiales, pero sí soy profundamente curioso.

Albert Einstein

- [1] Aceros Avanzados de Alta Resistencia, OTEA, Mayo 2008.
- [2] Mayor Resistencia – Menor Peso, SAAB, 2006.
- [3] Automoción, PLATEA, 2005.
- [4] Advanced High Strength Steel (AHSS) Application Guidelines, International Iron and Steel Institute, 2006.
- [5] Granbom Y., Tesis Structure and mechanical properties of dual phase steels – An experimental and theoretical analysis, 2010.
- [6] Sala J., Caracterización y comparación de las propiedades mecánicas de dos chapas de acero avanzado de alta resistencia (AHSS): DP-800 y TRIP-800, 2008.
- [7] Haduch Z., Et al., Aceros de Construcción de Propiedades Especiales, 2007.
- [8] Dini G., Et al., Grain Size Effect on the Martensite Formation in a High-Manganese TWIP Steel by the Rietveld Method, 2009.
- [9] Hamada A., Et al., Hot Ductility Behaviour of High-Mn TWIP Steel, 2010.
- [10] Hoel E., Phase Relations of Mn-Fe-Si-C Systems, 1995.

- [11] Zamani D., Et al., Effect of Thermo-Mechanical Treatment on Mechanical Properties and Microstructure of Fe-31Mn-4Si-2Al-Nb-Ti TWIP Steel, 2011.
- [12] Dieter G., Mechanical Metallurgy SI Metric Edition, McGraw-Hill Book Company, 1988.
- [13] Callister W., Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Rervete S.A., 1995.
- [14] Liu J., Et al., Microestructure and Hardness Evolution during Isothermal Process at 700 °C for Fe-24Mn-0.7Si-1Al TWIP Steel, 2010.
- [15] Allain S., Et al., Correlations Between the Calculed Stacking Fault Energy and the Plasticity Mechanisms in Fe-Mn-C Alloys, 2003.
- [16] Silveira E., Et al., Efecto de la Velocidad de Deformación y la Temperatura Sobre las Propiedades Mecánicas de un Acero de Alta Resistencia, 2009.
- [17] Shen Y., Et al., Effects of Cold Rolling on Microstructure and Mechanical Properties of Fe-30Mn-3Si-4Al-0.093C TWIP Steel, 2012.
- [18] Pineda R., Tesis Conformabilidad en Caliente de Aceros TWIP, 2009.
- [19] Cooman B., Et al., Review of the Mechanical Properties of High Strength, High-Mn TWIP steels for Automotive Applications, 2010.
- [20] Mujica L., Et al., Development of Mn-Cr-(C-N) Corrosion Resistant Twinning Induced Plasticity Steels: Thermodynamic and Diffusion Calculations, Production, and Characterization, 2010.
- [21] Karkeh M., Et al., Effect of Anneaing Process on Microstructure and Mechanical Properties of High Manganese Austenitic TWIP Steel, 2011.
- [22] Li Z., Et al., Microstructure and Mechanical Properties of Hot-Rolled Fe-Mn-C-Si TWIP Steel, 2011.

- [23] Ramirez J. Tesis Efecto de la Temperatura de Revenido en la Resistencia a la Oxidación a Alta Temperatura de un Hierro Blanco al Alto Cromo para Rodillos de Laminación, 2012.
- [24] Martínez G. Tesis Oxidación a Alta Temperatura de Aceros con Silicio y Cobre, 2011.
- [25] Birks N., Meier G.H. y Pettit F.S., Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals, Segunda edición, Cambridge, 2006.
- [26] Kubaschewski O. y Hopkins B. E., Oxidation of Metals and Alloys, Segunda edición, Londres, 1962.
- [27]. Dünwald H. y Wagner C., Test on the Appearances of Irregularities in Copper Oxidule and its Influence on Electrical Characteristics, Z. Phys. Chem. (B.), Vol.22, 1933, pp.212-225.
- [28]. Gundermann J., Hauffe K. y Wagner C., Z. Phys. Chem. (B.), Vol.37, 1937, pp.148-154.
- [29] Hauffe K. y Vierk A. L., Electrical Conductivity of Zinc Oxide with Added Foreign Oxides, Phys. Chem. Vol.196, 1950, pp.160-180.
- [30] Khanna S., Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion, Segunda edición, ASM International, 2004.
- [31] Wagner C., Theory of Ordered Mixture Phases III Appearances of Irregularity in Polar Compounds as a Basis for Ion Conduction and Electron Conduction, Z. Phys. Chem. (B.), Vol.22, 1933, pp.181-194.
- [32] Moore W. J., Parabolic Rate Constants and Diffusion Mechanisms in Oxides and Sulfides, Z. Elektrochemie, Vol. 63, 1959, pp.794-798.
- [33] Bradford S. A., Fundamental of Corrosion in Gases. Department of Mining Metallurgical and Petroleum Engineering, University of Alberta. Metals Handbook, Octava edición, pp. 61-76.

- [34] Smigelskas A. D. y Kirkendall E. O., Zinc Diffusion in Alpha Brass, Transactions AIME, Vol. 171, 1947, pp.130-142.
- [35] Pfeil L. B., The Oxidation of Iron and Steel at High Temperatures, Journal of Iron and Steel Inst., Vol. 119, 1929, pp.501-547, Vol. 123, 1931, pp.237-255.
- [37] Seith W. y Heumann T., Diffusion in Metallen", Segunda edición, Springer, Berlin, 1955.
- [38] Moore W. J. y Lee J. K., Kinetics of Formation of Oxide. Films on Zinc Foil, Trans. Faraday Soc., Vol.47, 1951, pp.501-508.
- [39] Leontis T. E. y Rhines E.N., Rates of high temperature oxidation of magnesium and magnesium alloys, Transactions AIME , Vol. 166, 1946, pp.265-294.
- [40] Roberson J. A. y Rapp R. A., "The Observation of Markers During the Oxidation of Columbium", Transactions AIME , Vol. 239, 1967, pp.1527.
- [41] Vernon W. H., Akeroyd E. I. y Stroud E. G., The Anomalous Effect Observed with Zinc, Journal Institute of Metals, Vol. 65, 1939, pp.301-329.
- [42] Shimizu K., Furneaux R. C., Thompson G. E., Wood G. C., Gotch A. y Kobayashi K., On the Nature of "Easy Paths" for the Diffusion of Oxygen in Thermal Oxide Films on Aluminum, Oxidation of Metals, Vol.35, Nos. 5/6, 1991, pp. 427-439.
- [43] Vermilyea D.A., The Oxidation of tantalum at 50-350°C, Acta -metallurgica, Vol. 6, 1958, pp. 166-171.
- [44] Ipat'ev V. V. y Tikhomirov V. I., Amer. Chem. Abstr., Vol. 51, 1957, pp.4918.
- [45] Pilling N. B. y Bedworth R.E., The Oxidation of Metals at High Temperatures, Journal Institute of Metals, Vol. 29, 1923, pp.529-591.
- [46] Valensi G., Revue Metallurgie., Vol. 45, 1948, pp.368.
- [47] McAdam D. J. y Geil G. W., J. Res. Nat. Bur. Stand., Vol.28, 1942, pp.593-635.
- [48] Gulbransen E. A. y Andrews K. F., Kinetics of the oxidation of chromium, Journal of the electrochemical Society, Vol. 104, 1957, pp. 334-338.

- [49] Wagner C., Theory of the Tarnishing Process, Z. Phys. Chem. (B.), Vol. 21, 1933, pp.25-41.
- [50] Engell H. J., Untersuchungen über Thermodynamik und Zusammensetzung des Wüstits, Archiv. Eisenhüttenwesen, Vol. 28, Num. 2, 1957, pp.109-115.
- [51] Engell H. J., The Concentration Gradient of Iron-Ion-Vacancies in Wustite Scaling Films and the Mechanism of Oxidation of Iron, Acta Metallurgica, Vol. 6, 1958, pp.439-445.
- [52] Davies M. H., Simnad M. T., y Birchenall C. E., On the Mechanism and Kinetics of The Scaling of Iron, Transactions AIME, Journal of Metals, Vol. 3, 1951, pp.889-896.
- [53] Balboa M., Tesis Daño Superficial en Aceros con Silicio por Óxido Líquido, 2012.
- [54] Pilling N. B. y Bedworth R.E., The Oxidation of Metals at High Temperatures, Journal Institute of Metals, Vol. 29, 1923, pp.529-591.
- [55] Heindlhofer K. y Larsen B. M., Trans. Amer. Soc. Steel Treat., Vol. 21, 1933, pp.865-895.
- [56] Winterbottom A. B., Optical Studies of Metal Surfaces, Journal of Iron and Steel Inst., Vol.165,1950, pp.9-22.
- [57] Schwenk W. y Rahmel A., Theoretical Considerations on Phase Boundary Reactions and Mass Transfer During the Oxidation of Iron, Oxidation of Metals., Vol. 25, Nos. 5/6 1986, pp.293-303.
- [58] ASM Alloy Phase Diagrams Center, P. Villiars, editor-in-chief, H. Okamoto and K. Cenxual, section editors, ASM International, Materials Park, OH, USA, 2006-2014.
- [59] Anžel I., Metalurgija, High Temperature Oxidation of Metals and Alloys, Journal of Metallurgy, Vol. 13, 2007, pp.325-336.
- [60] Gines M., Et al., Study of the Picklability of 1.8 mm Hot-Rolled Steel Strip in Hydrochloric Acid, 2002.

- [61] Hudson R.M., Brown D.W. y Warning C.J., Factors Influencing the Pickling Time Required for Hot-Rolled Steel Strip, J. of Metals 19 (3), 9-13 (1967).
- [62] Beal C., Tesis Mechanical Behaviour of a New Automotive High Manganese TWIP Steel in the Presence of Liquid Zinc. Other. INSA de Lyon, 2011. English.
- [63] Marder A.R., The Metallurgy of Zinc-Coated Steel, Progress in Materials Science 45, 2000, pp. 191-271.
- [64] Quantin D., Galvanisation à Chaud, In: Techniques de l'ingénieur, Ref. COR1530, 2004, 27 p.
- [65] Bhan S., Et al., The Fe-Mn-Zn System, Journal of Phase Equilibria, Vol. 12, N° 6, 1991, pp. 667-672.
- [66] Hong J., Et al., Mössbauer Analysis of the Iron-Zinc Intermetallic Phases, Intermetallics 11, 2003, pp. 207-213.
- [67] ASTM E8, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- [68] ASTM E112, Methods for Determining the Average Grain Size, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- [69] Dobrzanski L. y Borek W., Hot Deformation and Recrystallization of Advanced High-Manganese Austenitic TWIP Steel, 2011.
- [70] Brandao D., Et al., Recrystallization and Mechanical Behavior of High Mn and Low C Cold Rolled and Annealed Steel with TWIP Effect, 2012.
- [71] Zhang L., Microstructure and Mechanical Properties of Hot-Rolled Fe-Mn-C-Si TWIP Steel, 2011.
- [72] Kang S., Et al., Effects of Recrystallization Annealing Temperature on Carbide Precipitation, Microstructure, and Mechanical Properties in Fe-18Mn-0.6C-1.5Al TWIP Steel, 2009.

- [73] Chen L. Some Aspects of High Manganese Twinning-Induced Plasticity (TWIP) Steel, A Review, 2013.
- [74] Kofstad, P., High Temperature Oxidation of Metals. 1966, New York: John Wiley & Sons, Inc. 285-292.
- [75] Douglass, D., A Critique of Internal Oxidation in Alloys during the Post-Wanger Era. Oxidation of Metals, 1995. 44(1-2): p. 81-111.
- [76] Tolpygo V., Et al., Determination of the Growth Stress and Strain in α -Al₂O₃ Scales During the Oxidation of Fe-22Cr-4.8Al-0.3Y Alloy, 1997.
- [77] Siloman H. y Waheed A., Effect of Differential Thermal Expansion Coefficient on Stresses Generated in Coating, 1998.
- [78] Wilson P. y Chen Z. The effect of Manganese and Chromium on Surface Oxidation Products Formed During Batch Annealing of Low Carbon Steel Strip, 2006.
- [79] Yulianto A., Et al., Synthesis of Iron Sand into Nano Mn-Ferrite, 2013.
- [80] Ren Q., Et al., Study of the Coprecipitated Iron/Manganese Fischer-Tropsch Catalysts, 1996.
- [81] Hamada A. y Karjalainen L., Corrosion Behaviour of High-Mn TWIP Steels with Electroless Ni-P Coating, 2010.
- [82] Naing N. y Zhou W., Effect of Grain Size and Twin on Corrosion Behaviour of AZ31B Magnesium Alloy, 2009.
- [83] Argade G., Et al., Effects of Grain Size on the Resistance of Wrought Magnesium Alloys Containing Neodymium, 2012.
- [84] Ralstone K., Et al., Effect of Grain Size on Corrosion of High Purity Aluminium, 2010.
- [85] Birbilis N., Et al., Revealing the Relationship between Grain Size and Corrosion Rate of Metals, 2010.

[86] Opiela M., Et al., Corrosion Behaviour of Fe-Mn-Si-Al Austenitic Steel in Chloride Solution, 2009.

APÉNDICE A

Curvas esfuerzo verdadero contra deformación verdadera del acero TWIP laminado en caliente correspondientes a los ensayos de tensión realizados a las velocidades de 5, 50 y 500 mm/min.

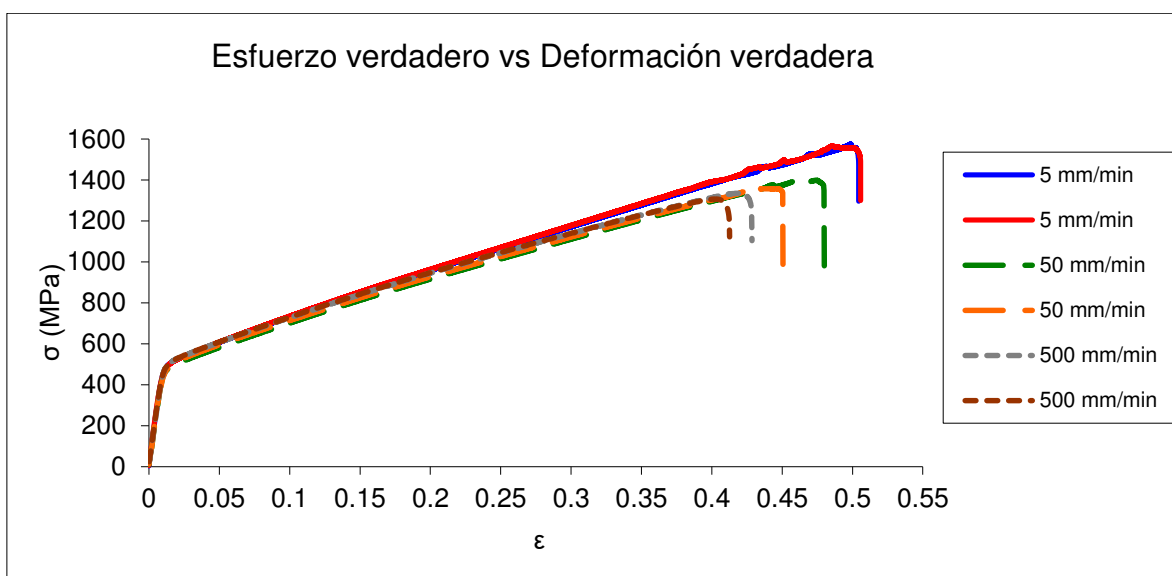


Figura A1 Curvas esfuerzo verdadero contra deformación verdadera del acero TWIP laminado en caliente [17].

APÉNDICE B

Micrografías de las secciones transversales de las muestras a las temperaturas de 750, 850 y 950 °C, a los tiempos de oxidación de 2 a 10 min.

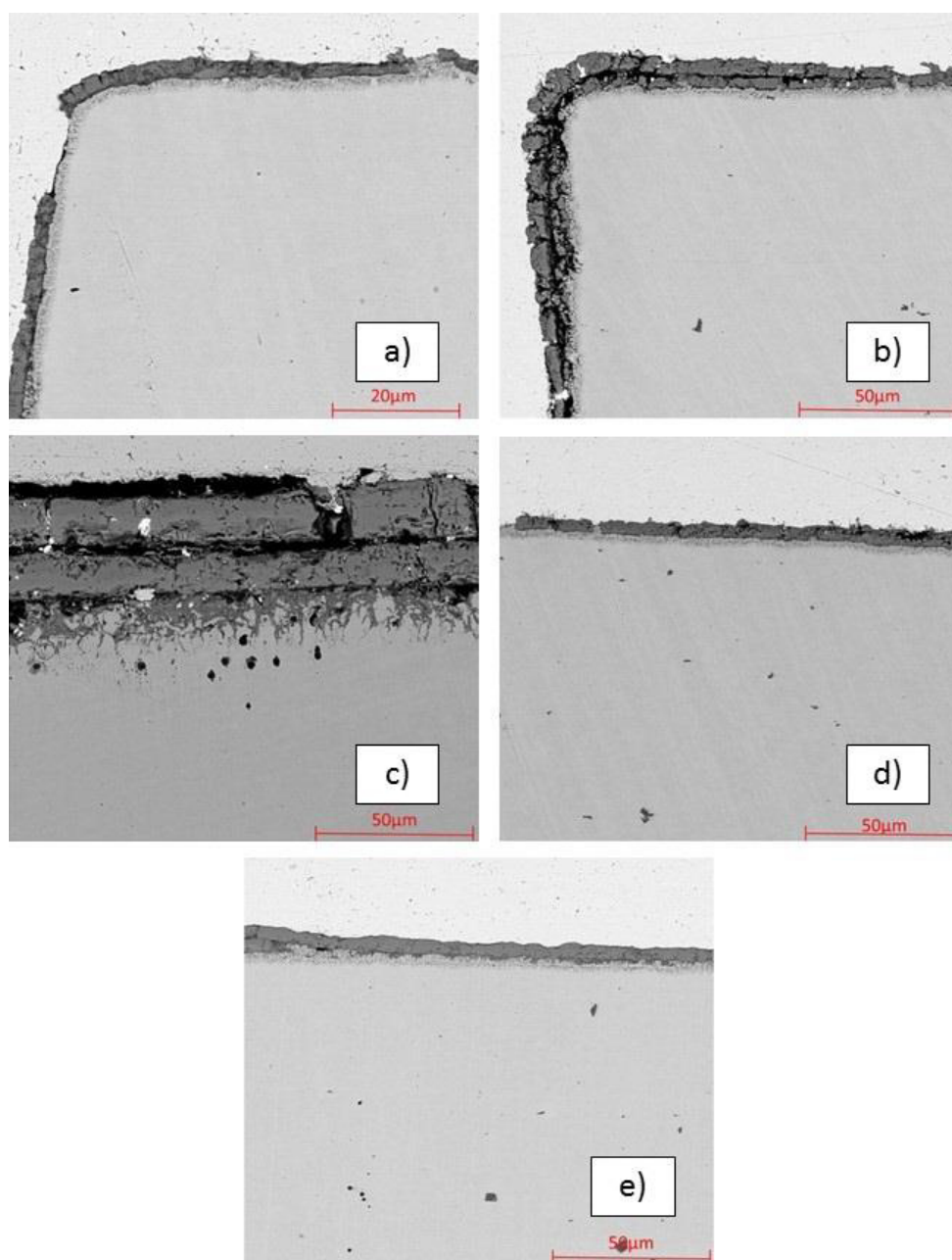


Figura B1 Micrografías de la muestra de 750 °C a tiempos de oxidación de: a) 2 min, b) 4 min, c) 6 min, d) 8 min y e) 10 min.

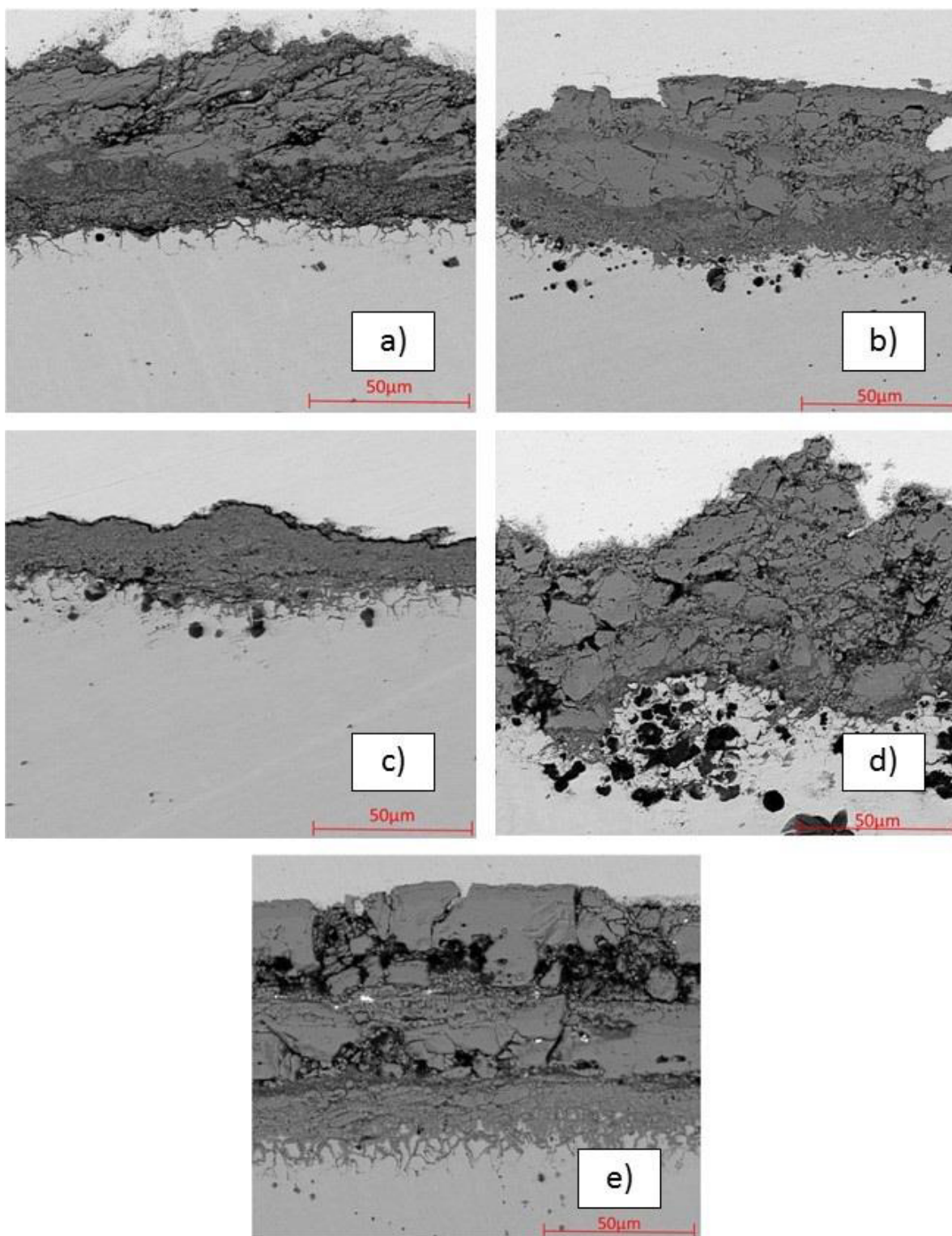


Figura B2 Micrografías de la muestra de 850 °C a tiempos de oxidación de: a) 2 min, b) 4 min, c) 6 min, d) 8 min y e) 10 min.

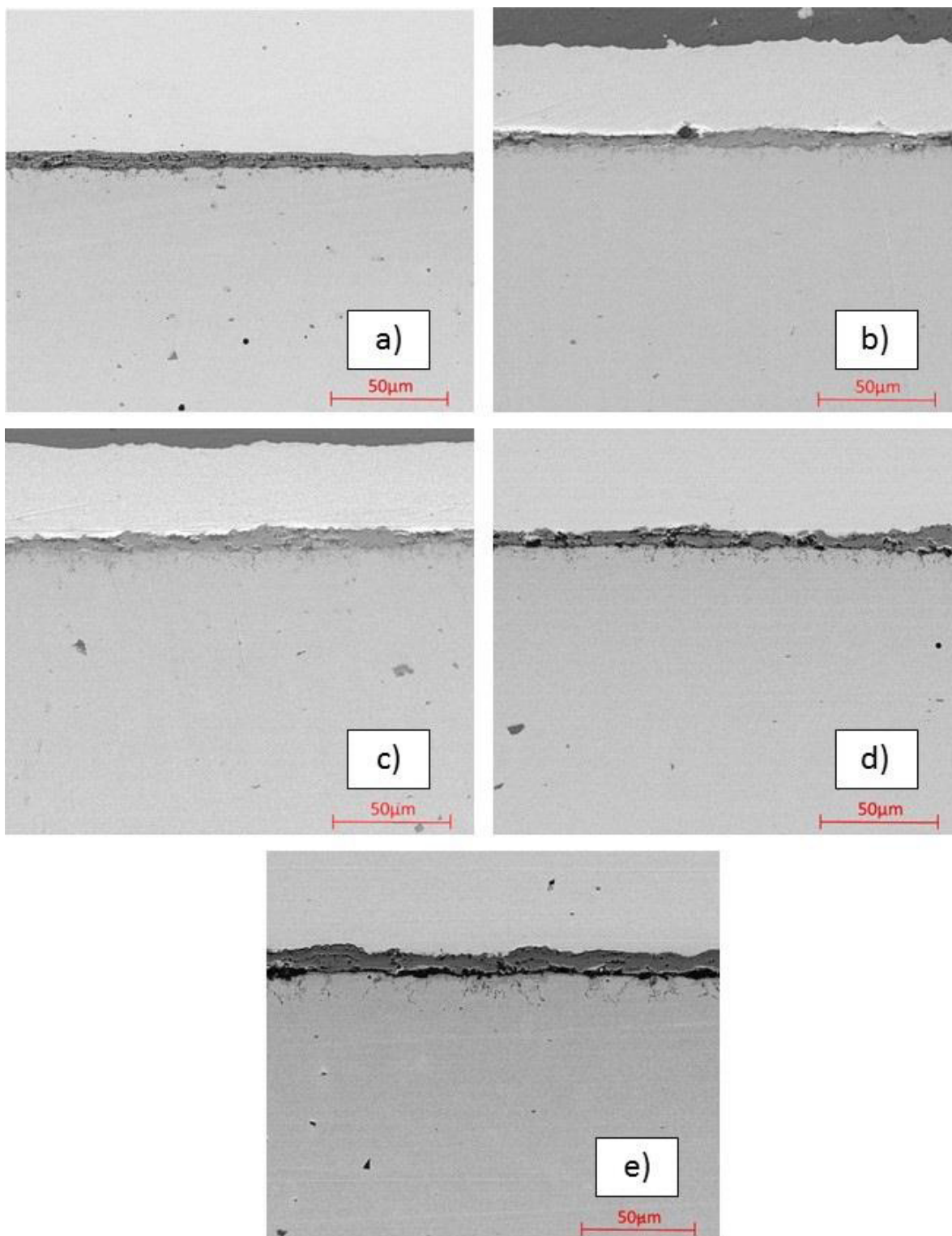


Figura B3 Micrografías de la muestra de 950 °C a tiempos de oxidación de: a) 2 min, b) 4 min, c) 6 min, d) 8 min y e) 10 min.

APÉNDICE C

Micrografías del óxido en polvo obtenido a las temperaturas de 750, 850 y 950 °C, a 1 hora de óxidación.

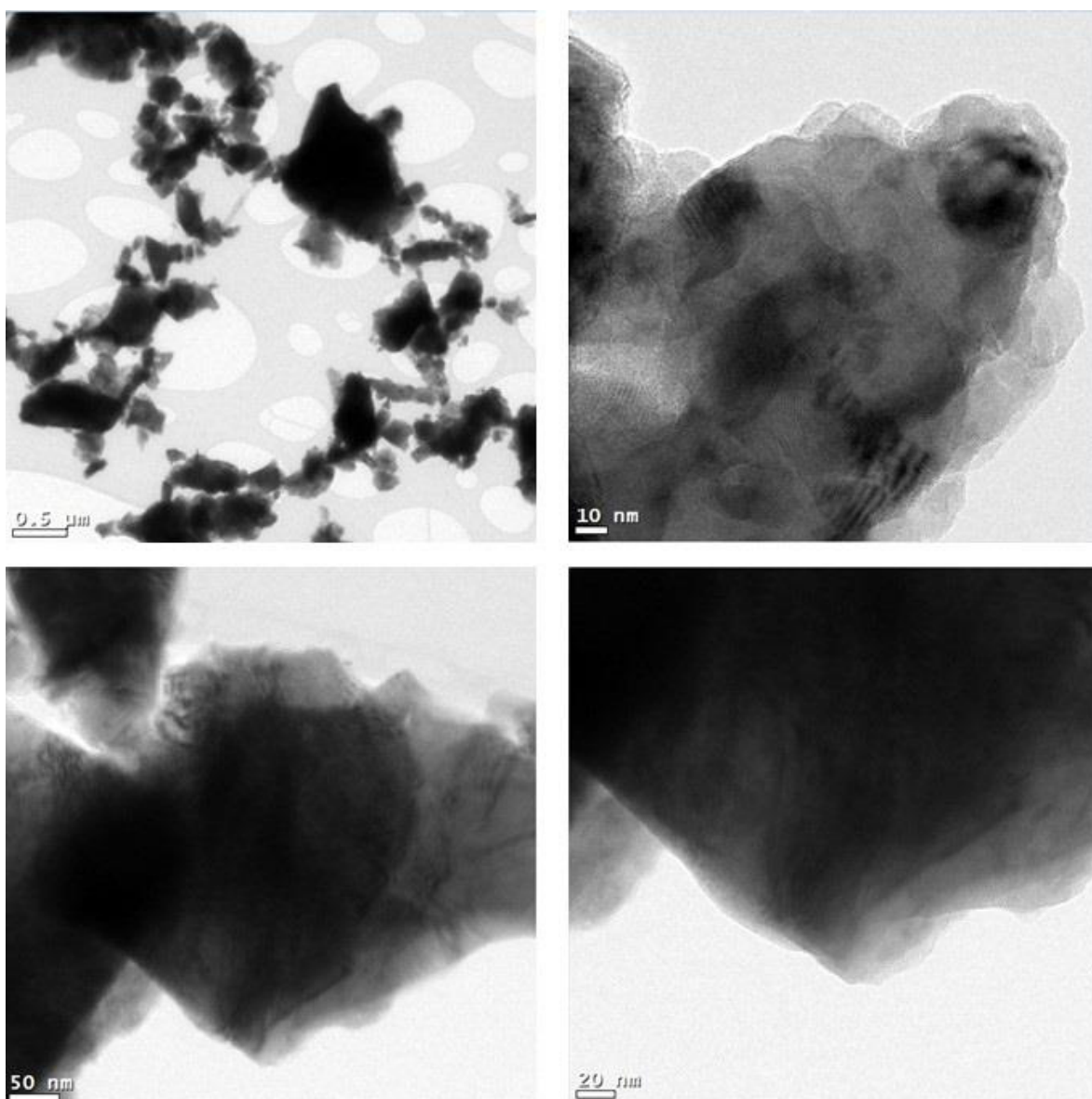


Figura C1 Micrografías del óxido en polvo obtenido a 750 °C.

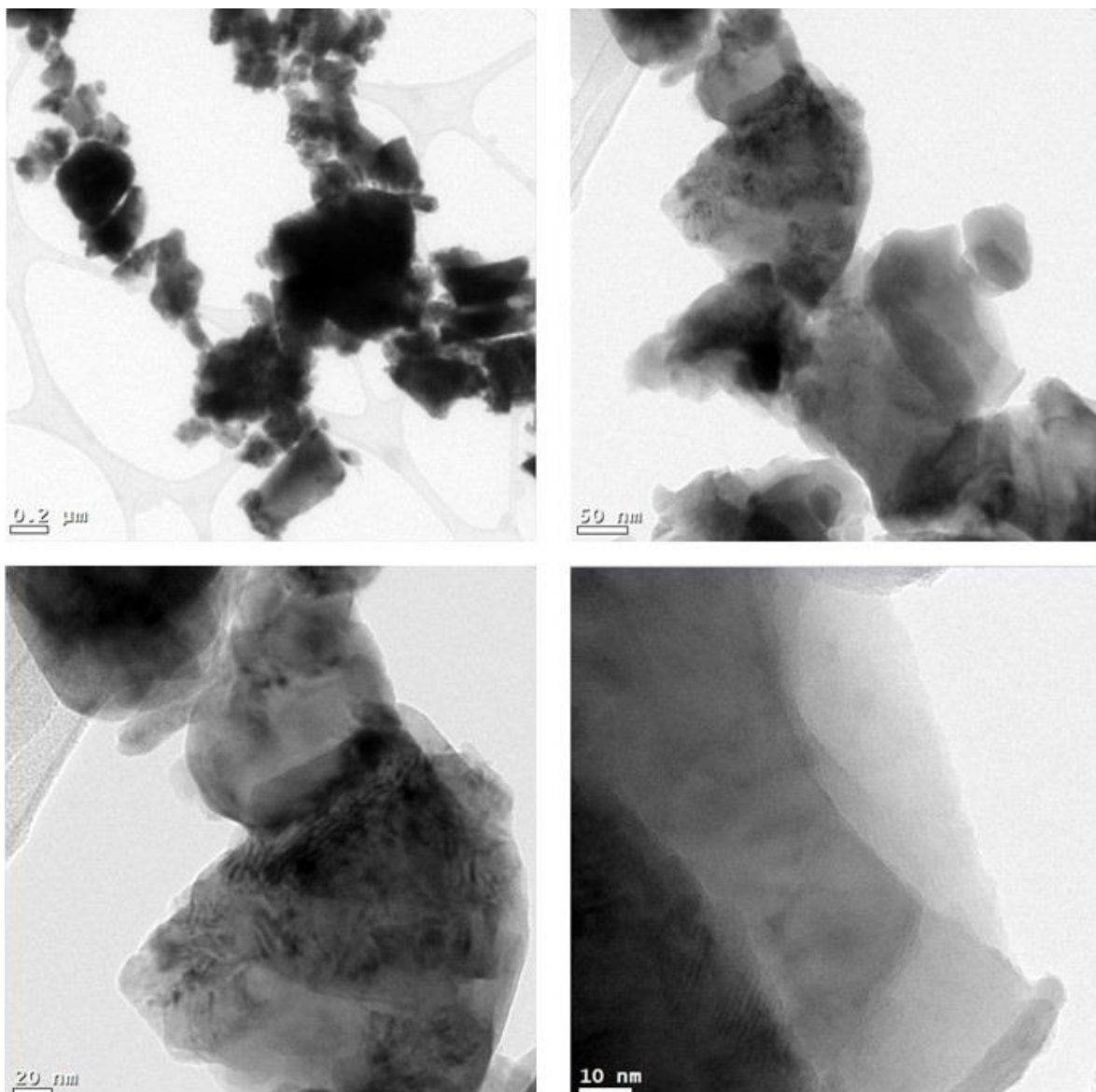


Figura C2 Micrografías del óxido en polvo obtenido a 850 °C.

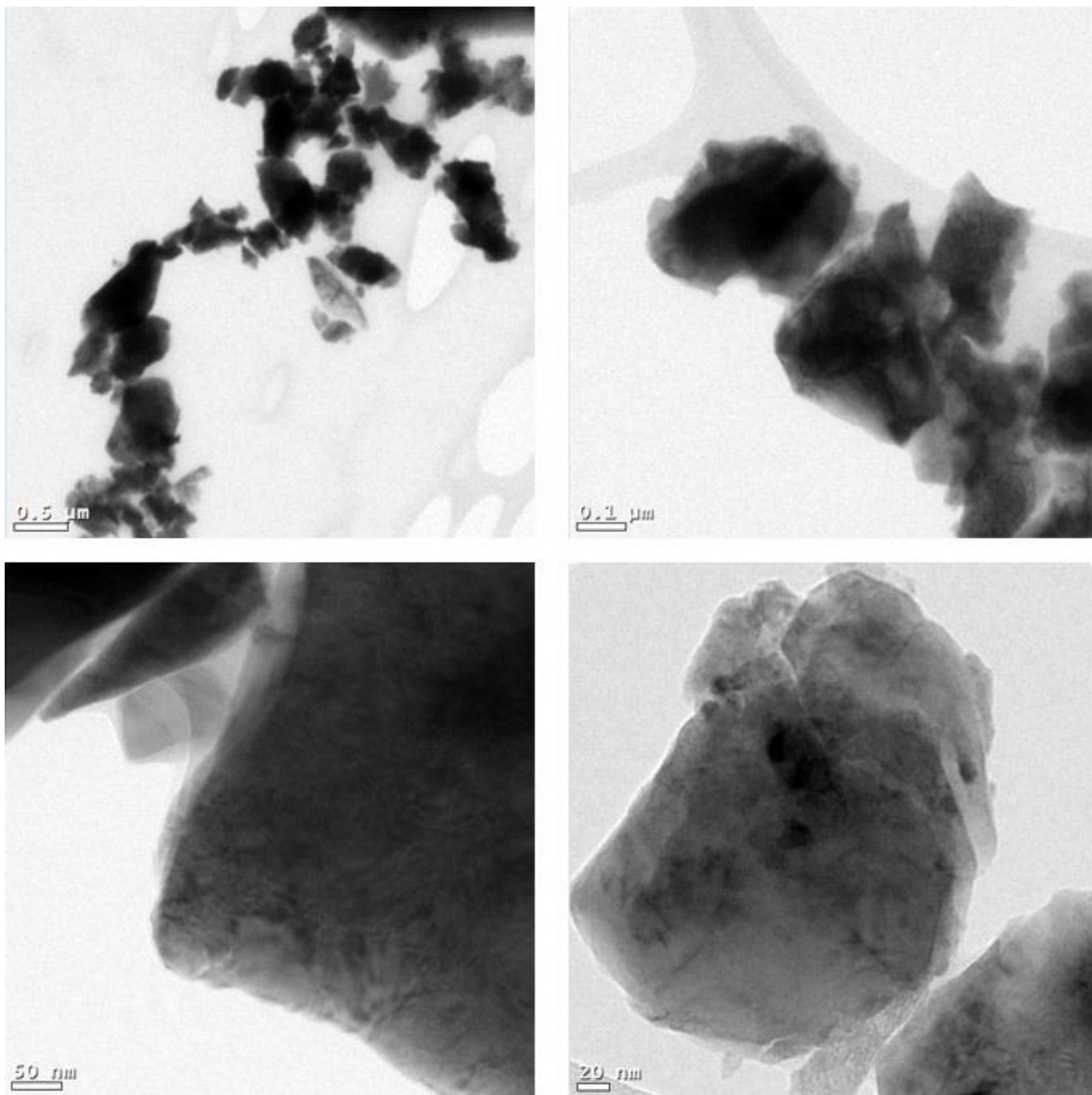


Figura C3 Micrografías del óxido en polvo obtenido a 950 °C.

APÉNDICE D

Micrografías de corrosión del acero TWIP laminado en caliente y con diferentes grados de deformación en frío, antes y después de recocido.

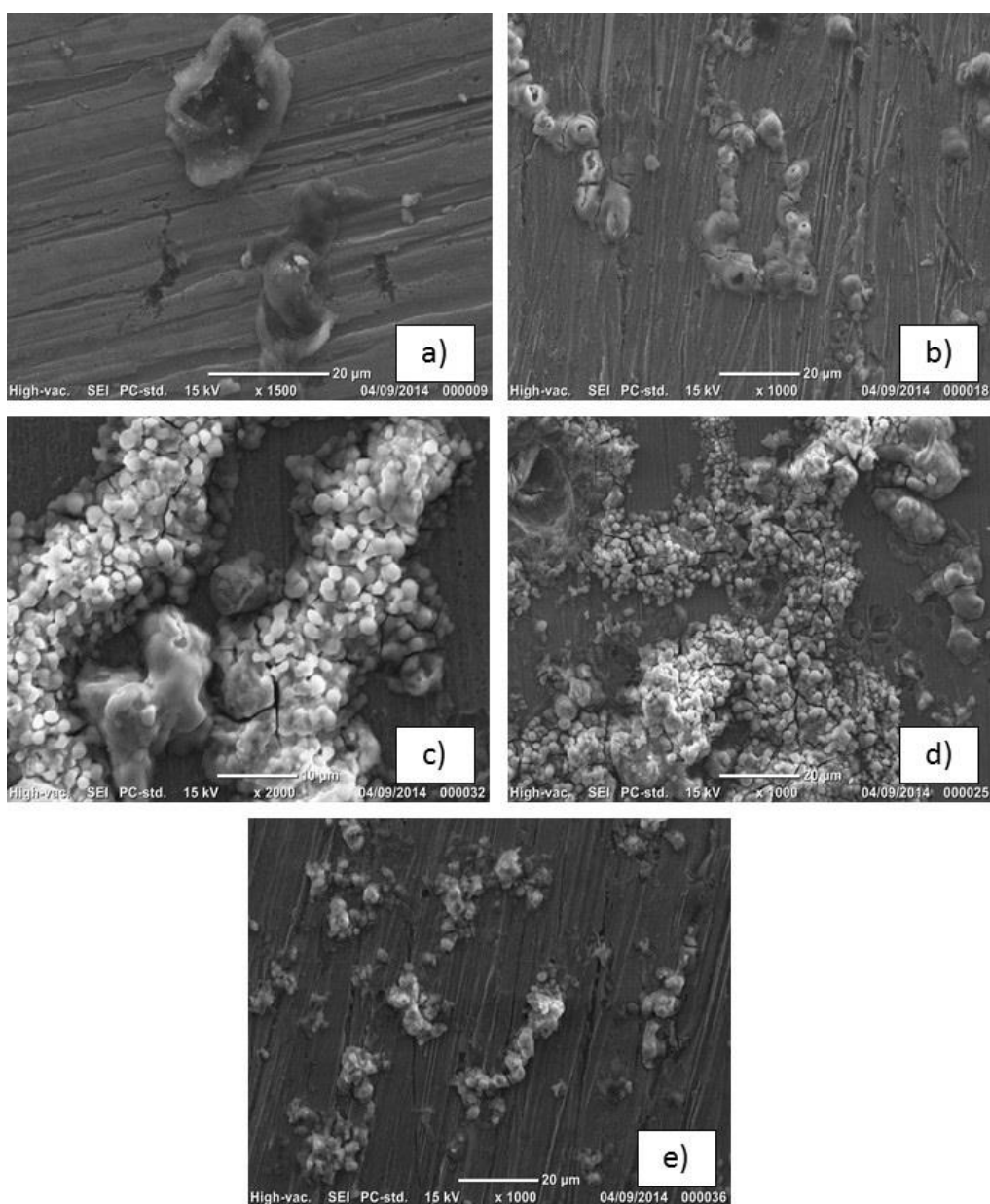


Figura D1 Muestras de corrosión en su condición de a) laminado en caliente, b) 10% de deformación, c) 25% de deformación, d) 40% de deformación y e) 48% de deformación.

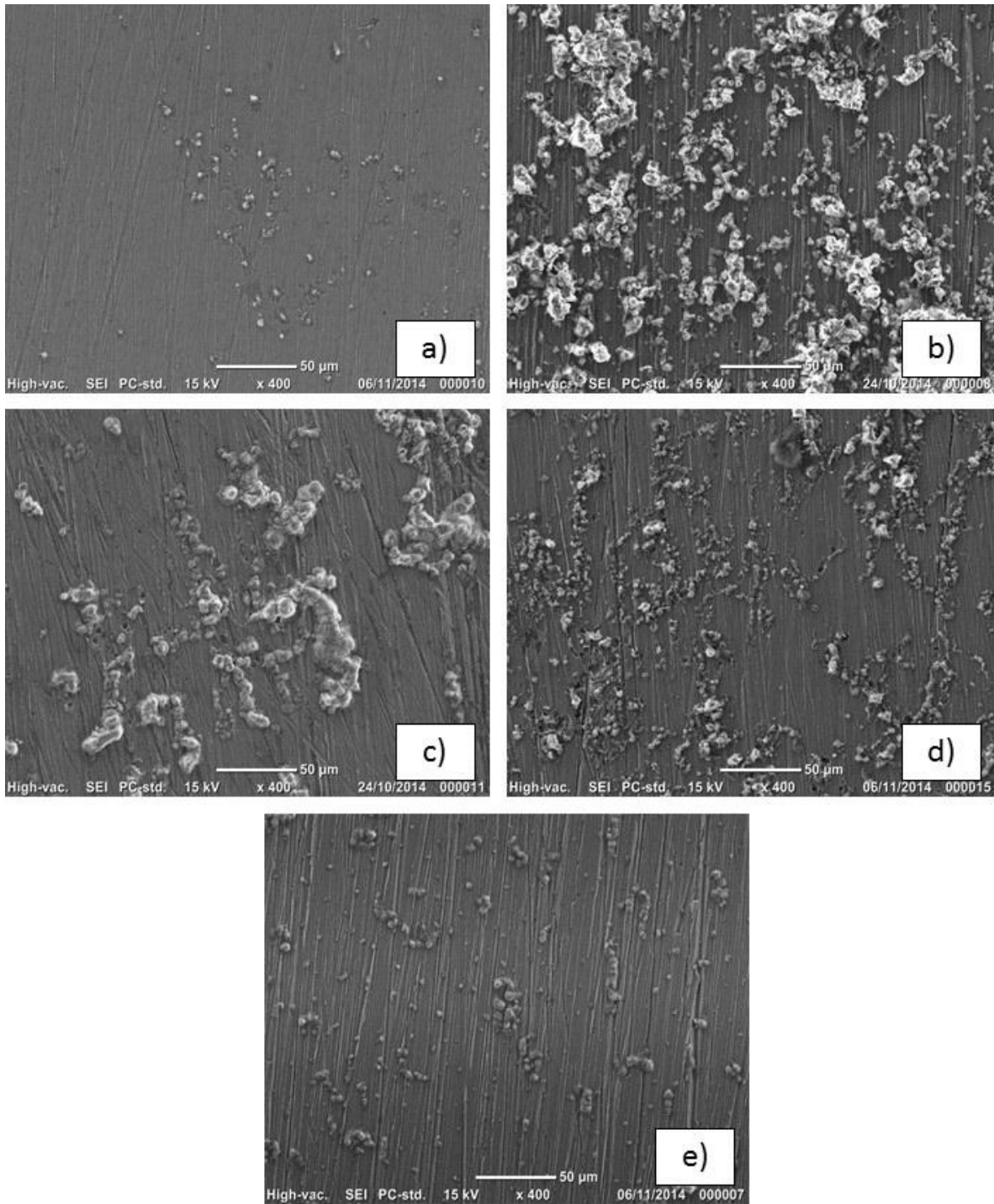


Figura D2 Muestras de corrosión con tratamiento de recocido en su condición de a) laminado en caliente, b) 10% de deformación, c) 25% de deformación, d) 40% de deformación y e) 48% de deformación.

APÉNDICE E

Perfil de rugosidad de las muestras de 750, 850 y 950 °C a tiempos de decapado de 1 a 5 min.

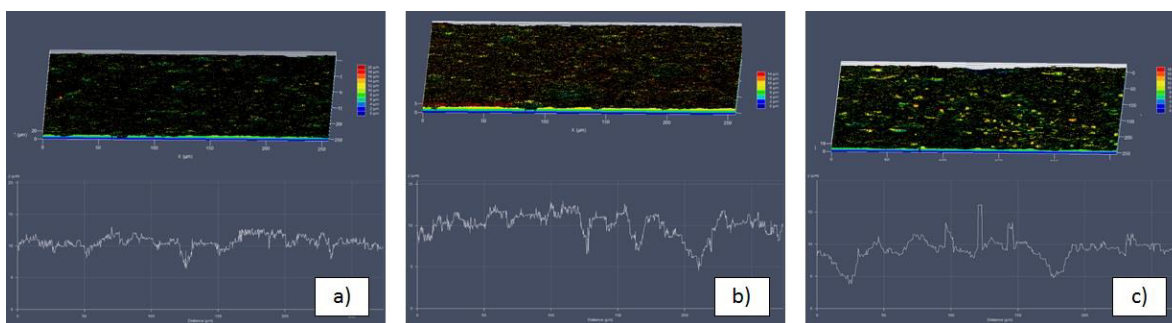


Figura E1 Perfil de rugosidad de la muestra de 750 °C decapada.

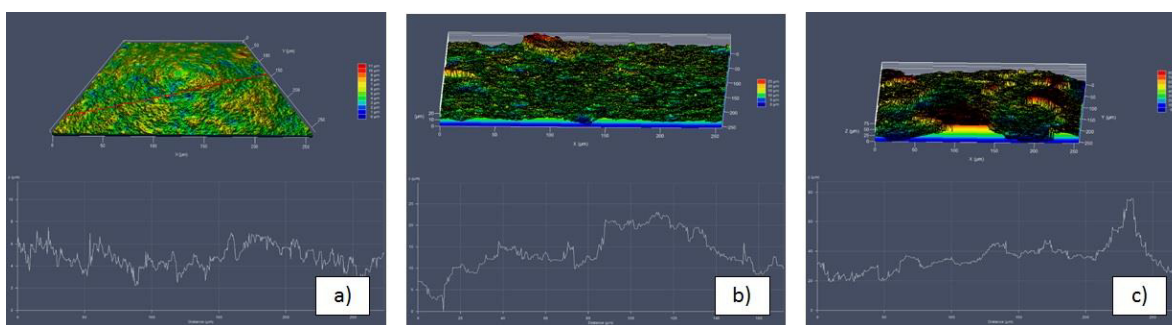


Figura E2 Perfil de rugosidad de la muestra de 850 °C decapada.

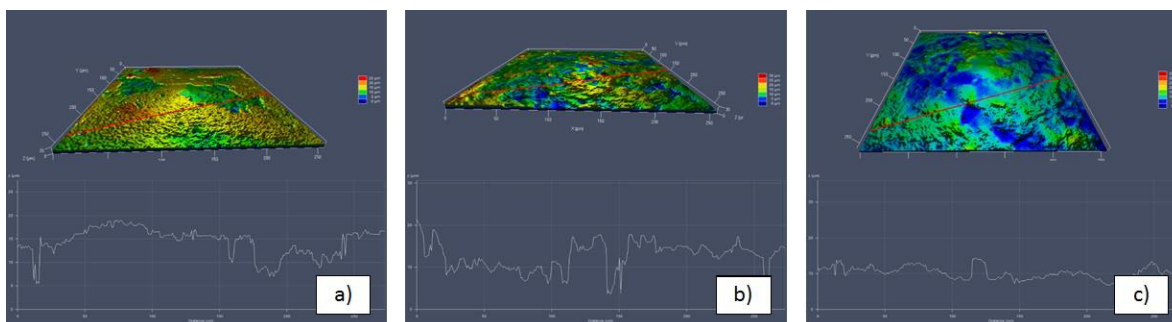


Figura E3 Perfil de rugosidad de la muestra de 950 °C decapada.

LISTA DE FIGURAS

Figura - Nombre	Página
Figura 2.1 Gráfica Elongación total (%) contra Esfuerzo a la tensión (MPa) de los aceros automotrices [5].	7
Figura 2.2 Diagrama de fases Manganeso-Hierro [10].	10
Figura 2.3 Micrografía de TEM de un acero TWIP a diferentes tiempos de recocido a) 0 min y b) 5 min. Se anexan los patrones de difracción correspondientes [14].	11
Figura 2.4 Imagen que ilustra de manera atómica el maclado [12].	13
Figura 2.5 Esquema que muestra el empaquetamiento de una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). [19].	19
Figura 2.6 Energía libre de formación de algunos óxidos en función de la temperatura [25].	21
Figura 2.7 Óxido de níquel (NiO), semiconductor tipo “p”, en la que cationes que han aumentado su valencia y ocasionando huecos positivos [26].	23
Figura 2.8 Óxido de zinc (ZnO), semiconductor tipo “n”, donde se muestra los electrones libres y cationes intersticiales de Zn_{2+} [26].	26
Figura 2.9 Mecanismos de difusión: a) mecanismo de intercambio, b) mecanismo de anillo, c) mecanismo intersticial, d) movimiento de átomo intersticial y e) mecanismo de vacancia [30].	29
Figura 2.10 Relaciones de oxidación contra el tiempo [38]	33
Figura 2.11 Diagrama de formación de óxido de acuerdo a la teoría de Wagner [25].	40
Figura 2.12 Diagrama de fases hierro-oxígeno [53].	43
Figura 2.13 Mecanismo de oxidación del hierro por encima de 570 °C [53].	44
Figura 2.14 Diagrama de fases manganeso-oxígeno [58].	46
Figura 2.15 Diagrama de oxidación interna de una aleación M-B [59].	48
Figura 2.16 Diagrama de fases Zn-Fe. a) completo. b) zona rica en Zn [62].	55
Figura 2.17 Secuencia cronológica de formación de fases en el galvanizado [63].	55
Figura 3.1 Procedimiento experimental.	59
Figura 3.2 Orientación de las probetas respecto a la dirección de laminación del material base.	61
Figura 3.3 Molino de laminación marca Hille modelo Q360.	62
Figura 3.4 Horno tubular Lindberg Blue modelo UP150.	62
Figura 3.5 Equipo de espectrometría de fluorescencia de rayos-X Zeiss modelo Innov Delta.	63
Figura 3.6 Probeta de tensión de tamaño reducido ASTM E8 [67].	65
Figura 3.7 Máquina universal del pruebas Shimadzu modelo AG-X.	65

Figura 3.8 Microdurómetro Shimadzu modelo HMV-2T.	67
Figura 3.9 Difractómetro de rayos-X Bruker modelo D8 Advance.	70
Figura 3.10 Microscopio óptico Nikon modelo FX-35WA.	73
Figura 3.11 SEM Fei modelo Nano Nova200.	74
Figura 3.12 SEM Tescan modelo Vega 3 SB.	74
Figura 3.13 Dimensiones de las muestras para oxidación a alta temperatura.	76
Figura 3.14 Horno tipo mufla marca Felisa.	76
Figura 3.15 Microscopio electrónico de transmisión (TEM) marca FEI modelo Titan G2 80-300.	80
Figura 3.16 Fuente de poder (potenciostato).	83
Figura 3.17 Celda electroquímica.	83
Figura 3.18 MiniSEM Jeol modelo JCM-6000.	85
Figura 3.19 Microscopio confocal Zeiss modelo L5M 700.	88
Figura 3.20 Muestra de microscopio confocal.	89
Figura 4.1 Curvas esfuerzo verdadero contra deformación verdadera del acero TWIP laminado en caliente.	92
Figura 4.2 Curvas esfuerzo verdadero contra deformación verdadera del acero TWIP laminado en frío.	94
Figura 4.3 Exponente de endurecimiento por deformación contra deformación en frío.	96
Figura 4.4 Coeficiente de consolidación contra deformación en frío.	96
Figura 4.5 Elongación contra grado de deformación en frío.	97
Figura 4.6 Reducción de área contra grado de deformación en frío.	97
Figura 4.7 Curvas esfuerzo verdadero contra deformación verdadera a) Shen [17] y b) la presente investigación.	98
Figura 4.8 Perfil de dureza del acero TWIP en condición de laminado a 0°.	100
Figura 4.9 Perfil de dureza del acero TWIP en condición de laminado a 90°.	100
Figura 4.10 Perfil de dureza de acero TWIP ensayado a tensión a diferentes velocidades de cabezal a 0°.	102
Figura 4.11 Perfil de dureza del acero TWIP ensayado a tensión con diferentes porcentajes de reducción en frío.	103
Figura 4.12 Difractogramas del acero TWIP en su condición de laminado en caliente y con diferentes grados de reducción en frío.	105
Figura 4.13 Difractograma de acero TWIP 36% Mn en su condición de a) homogenizado y b) 97% de reducción [8].	106
Figura 4.14 Difractogramas del acero TWIP en su condición de laminado en caliente y con diferentes grados de reducción en frío después de recocido.	107
Figura 4.15 Difractograma de acero TWIP 30% Mn en su condición de a) homogenizado y b) 85% de reducción después de recocido [21].	108

Figura 4.16 Metalografía acero TWIP en su condición de a) laminado en caliente, b) 10% reducción 0°, c) 25% reducción 0°, d) 40% reducción 0°, e) 48% reducción 0°, f) 10% reducción 90°, g) 25% reducción 90° y h) 40% reducción 90°.	109
Figura 4.17 Metalografía de Karkeh de un acero TWIP con 30% Mn recocido a a) 800 °C, b) 850 °C y c) 900 °C [21] y d) Metalografía de un acero TWIP con 17.7% Mn recocido a 850 °C.	110
Figura 4.18 Micrografías de las maclas del acero TWIP en su condición de a) laminado en caliente, b) 10% reducción 0°, c) 25% reducción 0°, d) 40% reducción 0°, e) 48% reducción 0°, f) 10% reducción 90°, g) 25% reducción 90° y h) 40% reducción 90°.	113
Figura 4.19 Mapas de orientación de la figura de polos inversa del acero TWIP en su condición de a) 10% reducción 0°, b) 10% reducción recocido 0° y d) 40% reducción recocido 0°	115
Figura 4.20 Cinética de oxidación expresada como cambio en masa por unidad de área de la muestra con respecto al tiempo de oxidación.	117
Figura 4.21 Cinética de oxidación del acero TWIP 23% Mn [73].	118
Figura 4.22 Micrografía de la superficie de la muestra oxidada a 750 °C.	120
Figura 4.23 Espectro de composición química del punto P1 de la Figura 4.22.	120
Figura 4.24 Espectro de composición química del punto P2 de la Figura 4.22.	121
Figura 4.25 Micrografía de la superficie de la muestra oxidada a 850 °C.	122
Figura 4.26 Espectro de composición química del punto P1 de la Figura 4.25.	122
Figura 4.27 Espectro de composición química del punto P2 de la Figura 4.25.	123
Figura 4.28 Micrografía del punto P3 a 16000x de la Figura 4.25.	123
Figura 4.29 Espectro de composición química del punto P3 de la Figura 4.28.	124
Figura 4.30 Micrografía del punto P4 a 100000x de la Figura 4.28.	124
Figura 4.31 Mapa de rayos-X de elementos presentes en la superficie de la muestra oxidada a 850 °C.	125
Figura 4.32 Micrografía de la superficie de la muestra oxidada a 950 °C.	126
Figura 4.33 Espectro de composición química del punto P1 de la Figura 4.32.	127
Figura 4.34 Espectro de composición química del punto P2 de la Figura 4.32.	127
Figura 4.35 Mapa de rayos-X de elementos presentes en la superficie de la muestra oxidada a 950 °C.	128
Figura 4.36 Micrografía de la sección transversal de la muestra oxidada a 750 °C.	129

Figura 4.37 Espectro de composición química del punto P1 de la Figura 4.36.	130
Figura 4.38 Espectro de composición química del punto P2 de la Figura 4.36.	130
Figura 4.39 Espectro de composición química del punto P3 de la Figura 4.36.	131
Figura 4.40 Mapa de rayos-X de la sección transversal de la muestra oxidada a 750 °C.	131
Figura 4.41 Identificación de fases de la sección transversal de la muestra a 750 °C.	132
Figura 4.42 Micrografía de la sección transversal de la muestra oxidada a 850 °C.	133
Figura 4.43 Espectro de composición química del punto P1 de la Figura 4.42.	134
Figura 4.44 Espectro de composición química del punto P2 de la Figura 4.42.	134
Figura 4.45 Espectro de composición química del punto P3 de la Figura 4.42.	135
Figura 4.46 Espectro de composición química del punto P4 de la Figura 4.42.	135
Figura 4.47 Mapa de rayos-X de la sección transversal de la muestra oxidada a 850 °C.	136
Figura 4.48 Identificación de fases de la sección transversal de la muestra a 850 °C.	136
Figura 4.49 Micrografía de la sección transversal de la muestra oxidada a 950 °C.	138
Figura 4.50 Espectro de composición química del punto P1 de la Figura 4.49.	138
Figura 4.51 Espectro de composición química del punto P2 de la Figura 4.49.	139
Figura 4.52 Espectro de composición química del punto P3 de la Figura 4.49.	139
Figura 4.53 Identificación de fases de la sección transversal de la muestra a 950 °C.	140
Figura 4.54 Cinética de oxidación de cambio en espesor del acero TWIP.	141
Figura 4.55 Micrografía del óxido en polvo obtenido a 750 °C.	144
Figura 4.56 Patrón de difracción de electrones del punto P1 de la Figura 4.60.	144
Figura 4.57 Micrografía del óxido en polvo obtenido a 850 °C.	145
Figura 4.58 Patrón de difracción de electrones del punto P1 de la Figura 4.62.	146
Figura 4.59 Micrografía del óxido en polvo obtenido a 950 °C.	147
Figura 4.60 Patrón de difracción de electrones del punto P1 de la Figura 4.64.	147
Figura 4.61 Difractograma del sustrato oxidado a 1 hora a las temperaturas de 750, 850 y 950 °C.	149
Figura 4.62 Difractograma del óxido recolectado a 1 hora a las temperaturas de 750, 850 y 950 °C.	149
Figura 4.63 Difractograma que muestra las posiciones angulares de la wustita dopada con manganeso [78].	151
Figura 4.64 Difractograma que muestra las posiciones angulares de la hematita dopada con managaneso [79].	152

Figura 4.65 Difractograma que muestra las posiciones angulares de la magnetita dopada con manganeso [80].	153
Figura 4.66 Curvas de polarización lineal del acero TWIP.	154
Figura 4.67 Velocidad de corrosión del acero TWIP.	156
Figura 4.68 Micrografía de la superficie corroída del acero TWIP con 40% de reducción.	157
Figura 4.69 Micrografía del punto P1 a 100000x de la Figura 4.68.	158
Figura 4.70 Micrografía del acero TWIP con 24.4% de Mn sometido a pruebas de corrosión a) por inmersión y b) electroquímica [86].	159
Figura 4.71 Acero TWIP corroído con 40% de reducción a) sin recocido y b) con recocido.	159
Figura 4.72 Cinética de decapado del acero TWIP.	161
Figura 4.73 Micrografía de la muestra oxidada a 750 °C y decapada.	162
Figura 4.74 Micrografía de la muestra oxidada a 850 °C y decapada.	163
Figura 4.75 Micrografía de la muestra oxidada a 950 °C y decapada.	163
Figura 4.76 Perfil de rugosidad de la muestra oxidada a 750 °C y decapada.	164
Figura 4.77 Perfil de rugosidad de la muestra oxidada a 850 °C y decapada.	165
Figura 4.78 Perfil de rugosidad de la muestra oxidada a 950 °C y decapada.	165
Figura 4.79 Análisis de rugosidad de las muestras oxidadas a 750, 850 y 950 °C y decapadas.	166
Figura 4.80 Micrografía del acero TWIP galvanizado en su condición de laminado en caliente.	168
Figura 4.81 Micrografía del acero TWIP galvanizado con reducción en frío del 40%.	168
Figura 4.82 Espectro de composición química del punto P1 de la Figura 4.81.	169
Figura 4.83 Espectro de composición química del punto P2 de la Figura 4.81.	169
Figura 4.84 Acero TWIP con 22% Mn galvanizado lado a) frontal y b) posterior [62].	170
Figura A1 Curvas esfuerzo verdadero contra deformación verdadera del acero TWIP laminado en caliente [17].	183
Figura B1 Micrografías de la muestra de 750 °C a tiempos de oxidación de: a) 2 min, b) 4 min, c) 6 min, d) 8 min y e) 10 min.	184
Figura B2 Micrografías de la muestra de 850 °C a tiempos de oxidación de: a) 2 min, b) 4 min, c) 6 min, d) 8 min y e) 10 min.	185
Figura B3 Micrografías de la muestra de 950 °C a tiempos de oxidación de: a) 2 min, b) 4 min, c) 6 min, d) 8 min y e) 10 min.	186
Figura C1 Micrografías del óxido en polvo obtenido a 750 °C.	187
Figura C2 Micrografías del óxido en polvo obtenido a 850 °C.	188
Figura C3 Micrografías del óxido en polvo obtenido a 950 °C.	189
Figura D1 Muestras de corrosión en su condición de a) laminado en caliente, b) 10% de deformación, c) 25% de deformación, d) 40% de deformación y e) 48% de deformación.	190

Figura D2 Muestras de corrosión con tratamiento de recocido en su condición de a) laminado en caliente, b) 10% de deformación, c) 25% de deformación, d) 40% de deformación y e) 48% de deformación.	191
Figura E1 Perfil de rugosidad de la muestra de 750 °C decapada.	192
Figura E2 Perfil de rugosidad de la muestra de 850 °C decapada.	192
Figura E3 Perfil de rugosidad de la muestra de 950 °C decapada.	192

LISTA DE TABLAS

Tabla - Nombre	Página
Tabla 1. Características de las fases de la aleación Zn-Fe [64,65,66].	56
Tabla 2. Diseño de experimentos de los ensayos de tensión.	66
Tabla 3. Diseño de experimentos de los ensayos de microdureza Vickers de las muestras laminadas.	69
Tabla 4. Diseño de experimentos de los ensayos de microdureza Vickers de las muestras sometidas al ensayo de tensión.	69
Tabla 5. Diseño de experimentos de los estudios de difracción de rayos-X.	71
Tabla 6. Diseño de experimentos del análisis metalográfico.	72
Tabla 7. Diseño de experimentos de oxidación a alta temperatura.	77
Tabla 8. Diseño de experimentos de TEM.	80
Tabla 9. Diseño de experimentos de rayos-X para muestras oxidadas.	81
Tabla 10. Diseño de experimentos de corrosión electroquímica.	84
Tabla 11. Diseño de experimentos cinética de decapado.	86
Tabla 12. Diseño de experimentos de microscopía confocal.	88
Tabla 13. Diseño de experimentos de galvanizado.	90
Tabla 14. Composición química del acero TWIP (% Peso).	91
Tabla 15. Propiedades mecánicas del acero TWIP laminado en caliente.	93
Tabla 16. Propiedades mecánicas del acero TWIP laminado en frío.	95
Tabla 17. Dureza acero TWIP en condición de laminado.	99
Tabla 18. Dureza acero TWIP en condición de tensión	101
Tabla 19. Dureza acero TWIP ensayado a tensión con diferentes porcentajes de reducción en frío.	103
Tabla 20. Tamaño de grano del acero TWIP.	111
Tabla 21. Densidad de maclas del acero TWIP.	114
Tabla 22. Tamaño de grano y desorientación del acero TWIP.	116
Tabla 23. Coeficientes de oxidación parabólica del acero TWIP.	119
Tabla 24. Propiedades electroquímicas del acero TWIP deformado.	154
Tabla 25. Propiedades electroquímicas del acero TWIP recocido.	155

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación - Nombre	Página
Ecuación 2.1 Oxidación en su forma más simple.	18
Ecuación 2.2 Energía libre de la reacción de formación del óxido.	18
Ecuación 2.3 Energía libre de la reacción de formación del óxido en condiciones ideales.	19
Ecuación 2.4 Presión parcial del oxígeno en equilibrio con el óxido.	19
Ecuación 2.5 Primera ley de Fick.	30
Ecuación 2.6 Segunda ley de Fick.	30
Ecuación 2.7 Cinética de oxidación.	30
Ecuación 2.8 Cinética de oxidación lineal.	34
Ecuación 2.9 Cinética de oxidación logarítmica directa.	35
Ecuación 2.10 Cinética de oxidación logarítmica inversa.	35
Ecuación 2.11 Cinética de oxidación parabólica.	37
Ecuación 2.12 Crecimiento de la capa del óxido generado por flujo de partículas en la dirección x.	40
Ecuación 2.13 Velocidad de crecimiento debido al flujo de aniones a través de la capa de óxido.	41
Ecuación 2.14 Velocidad de crecimiento debido al flujo de cationes a través de la capa de óxido.	41
Ecuación 2.15 Velocidad de corrosión.	51
Ecuación 3.1 Cinética de oxidación en función de la masa.	77